



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Análise Teórica das Propriedades Estruturais, Eletrônicas,
Energéticas e Ópticas dos Defeitos Substitucionais
Cu e Ag no Composto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$**

Clédson dos Santos

Prof. Dr. Milan Lalic

Clédson dos Santos

**Análise Teórica das Propriedades Estruturais, Eletrônicas,
Energéticas e Ópticas dos Defeitos Substitucionais
Cu e Ag no Composto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor.

Orientador:

Dr. Milan Lalic

São Cristóvão – SE

Julho de 2018

Resumo

As propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas do composto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ contendo os defeitos substitucionais Cu ou Ag foram investigadas por meio de cálculos de primeiros princípios ao nível da Teoria do Funcional da Densidade, utilizando-se o método LAPW implementado no código computacional Wien2k. Os efeitos de troca-correlação foram considerados usando-se o potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) na parametrização PBEsol. As células contendo os defeitos (Cu ou Ag) foram estudadas em quatro estados de carga diferentes ($q = -1, 0, +1, +2$) com o objetivo de simular situações de captura de elétrons ou de buracos. Em todos os casos, as posições atômicas foram relaxadas, a natureza das ligações Cu – O e Ag – O cuidadosamente analisada e as estruturas locais em torno dos defeitos determinadas. Verificou-se que os defeitos perturbam amplamente suas vizinhanças e que os centros Cu^{1+} e Ag^{1+} exibem um deslocamento significativo a partir da posição inicial do Li, que se torna ainda mais acentuado para os centros Cu^0 e Ag^0 . Apenas os defeitos Cu^{2+} e Ag^{2+} se estabilizam no sítio substitucional do Li. Os resultados das energias de formação dos defeitos demonstraram que os centros Cu^{1+} , Cu^0 , Ag^{1+} e Ag^0 são os mais estáveis. Cálculos de estrutura eletrônica revelaram que as impurezas introduzem os estados d e s dentro do *gap*, cujas energias e ocupações dependem fortemente do estado de carga do defeito. Os espectros ópticos experimentais foram bem reproduzidos pelos espectros dos centros Cu^{1+} e Ag^{1+} calculados, levando-se à conclusão de que somente estes centros são formados no material não irradiado. Durante a irradiação do composto, o presente estudo prevê a formação dos centros intersticiais Cu^0 , fato que deve alterar significativamente a absorção e emissão óptica do material, bem como demonstra a presença de novos picos de absorção associados aos centros intersticiais Ag^0 e substitucionais Ag^{2+} , os quais descrevem razoavelmente bem o espectro experimental.

Palavras-chave: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Física dos defeitos de Cu e de Ag, Estrutura eletrônica, Resposta óptica, Cálculos de DFT.

Abstract

The structural, electronic, energetic and optical properties of the compound $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ containing the substitutional defects Cu or Ag were investigated by means of calculations of first principles at the Density Functional Theory level using the LAPW method implemented in the computer code Wien2k. The isolated Cu and Ag defects are considered in four charge states ($q = -1, 0, +1, +2$) with objective to simulate situations of the capture of an electron or a hole. In all cases, the atomic positions are computationally relaxed, Cu – O and Ag – O chemical bonds nature carefully analyzed and local structure around the defects determined. It is found that the defects vastly perturbs its neighborhood and the Cu and Ag themselves exhibit significant off-site dislocation from initial Li position in their Cu^{1+} and Ag^{1+} charge states, which becomes especially more pronounced for the Cu^0 and Ag^0 defects. Only the Cu^{2+} and Ag^{2+} centers stabilize at the substitutional Li site. Resulting defect formation energies demonstrate that the Cu^{1+} , Cu^0 , Ag^{1+} , and Ag^0 centers are the most stable ones. Electronic structure calculations reveal that the Cu and Ag ions introduce their d- and s-states within the gap and their energies and occupation depend strongly on the charge state of the defect. Experimental optical absorption spectra are well reproduced by the Cu^{1+} and Ag^{1+} defects spectra, leading to the conclusion that in the as-grown material just Cu^{1+} and Ag^{1+} centers are formed. In the case of irradiated compound, present study predicts formation of the interstitial Cu^0 defects, whose presence should significantly change the optical absorption and emission of the material, as well as demonstrates the presence of new absorption peaks associated with the interstitial Ag^0 and substitutional Ag^{2+} centers, which reasonably describe the experimental spectrum.

Keywords: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Physics of Cu and Ag defects, Electronic structure, Optical response, DFT calculations.

Dedico este trabalho ao meu querido filho
Lucas, aos meus pais Marizete e Erivaldo
e a minha esposa Joselaine.

Agradecimentos

Os agradecimentos são breves, mas, sobretudo, sinceros.

Agradeço, especialmente, ao Senhor Jesus, por sempre me agraciar com dons e ensinamentos;

A toda minha família, pelo apoio e dedicação;

A minha esposa Joselaine, pelo companheirismo;

Ao meu orientador Dr. Milan Lalic, pelos ensinamentos e por toda dedicação, contribuindo de forma efetiva na construção da minha formação;

Aos amigos, por todas as discussões construtivas e por todos os momentos de alegria;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

A Universidade Federal de Sergipe, por contribuir na construção de uma sociedade mais consciente, justa e igualitária;

Ao Laboratório Computacional de Alto Desempenho da Universidade Federal de Sergipe (LCAD/UFS) por fornecer o aparato computacional para o desenvolvimento do trabalho.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. Teoria do Funcional da Densidade	5
3.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos	5
3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	6
3.3 Densidade Eletrônica	10
3.4 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	12
3.5 O Formalismo de Kohn-Sham	15
3.6 Aproximações para a Energia de Troca e Correlação	23
3.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)	27
3.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	30
3.6.3 Potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ)	31
3.7 O Método LAPW (<i>Linear Augmented Plane Wave</i>)	33
3.8 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	37
3.9 Propriedades Ópticas	40
3.9.1 Constantes Ópticas	46
4. Propriedades Estruturais, Energéticas, Eletrônicas e Ópticas do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Contendo os Defeitos Cu e Ag	49
4.1 Detalhes Computacionais dos Cálculos e Otimização da Estrutura	49
4.2 Energias de Formação dos Defeitos	54
4.3 Análises das Ligações Químicas e Estrutura Local dos Defeitos	56
5. Estrutura Eletrônica dos sistemas LTB:D_{Li}, q (D = Cu, Ag)	63
6. Propriedades Ópticas do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Contendo os Defeitos Cu e Ag	71
6.1 Propriedades Ópticas do LTB Contendo o íon de Cu	72
6.2 Propriedades Ópticas do LTB Contendo o íon de Ag	76
7. Conclusões	82
Referências Bibliográficas	84
Apêndice A – Densidade Parcial de Estados do LTB:Cu_{Li}, q	88
Apêndice B – Densidade Parcial de Estados do LTB:Ag_{Li}, q	92

1. Introdução

O tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – *Lithium Tetraborate* – LTB) é um material isolante com grande potencial para ser aplicado em vários campos da ciência e tecnologia. Suas aplicações estão presentes na acústico-eletrônica [1,2], óptica linear e não-linear [3,4] e em dispositivos piezoelétricos e piroelétricos [5,6]. O LTB se destaca também como material hospedeiro na dosimetria de luminescência termicamente estimulada (*Thermally Stimulated Luminescence* – TSL) e na opticamente estimulada (*Optically Stimulated Luminescence* – OSL) [7–10]. A presença de íons de impurezas, como terras raras ou metais de transição, estimula processos radiativos, resultando em picos luminescentes bem acentuados acima da temperatura ambiente [11].

Outro ponto de interesse do LTB é no campo da dosimetria pessoal. Neste contexto é altamente desejado que o material empregado possua características de um tecido equivalente. Poucos materiais termoluminescentes possuem esta propriedade. O $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ é um dos mais atrativos neste cenário, com número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}} = 7,3$) praticamente equivalente ao do tecido biológico ($Z_{\text{eff}} = 7,4$) [12]. Além disso, quando enriquecido com os isótopos ^6Li e ^{10}B é amplamente usado como detector de nêutrons térmicos [13,14].

Com o objetivo de melhorar ou modificar as características luminescentes do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, alguns elementos químicos vêm sendo testados como dopantes ao longo dos anos. Como já é bem estabelecido na literatura, do ponto de vista dos aspectos da dosimetria TSL e OSL, os melhores resultados encontrados até agora foram para os defeitos de Cu e de Ag [10,11,15,16]. Investigações de TSL e OSL mostram que a emissão de luz é consideravelmente aumentada quando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ é dopado com íons de Cu^{1+} ou Ag^{1+} .

Considerando o LTB dopado com íons de cobre ou prata, muitos trabalhos experimentais foram realizados, investigando principalmente os aspectos fotoluminescentes [17], as características luminescentes ligadas às propriedades TSL e OSL [7,8,10] e as propriedades ópticas [18].

Estudos recentes com espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Eletron Paramagnetic Resonance* – EPR), indicam que a impureza de Cu está presente na matriz cristalina do LTB nos estados de carga paramagnético Cu^{2+} e não-paramagnético Cu^{1+} [15,19,20]. De acordo com Brant e coautores [15], antes da exposição à irradiação, os cristais de LTB contêm os íons Cu^{1+} e Cu^{2+} substituindo sítios de lítio Li^{1+} . Todos os íons de Cu^{2+} têm uma vacância de Li adjacente, enquanto que os íons Cu^{1+} não têm. Além disso, os autores

ênfatizam que os íons Cu^{1+} podem ocupar sítios intersticiais e que, neste caso, a carga é compensada por uma vacância de lítio.

Após os cristais de LTB:Cu serem expostos à irradiação de raios-X à temperatura ambiente, parte dos íons Cu^{1+} substitucionais captura um buraco, formando centros de armadilhas de buracos Cu^{2+} , enquanto uma parte dos íons Cu^{1+} intersticiais captura um elétron e produz dois centros de armadilhas de elétrons distintos, Cu^0 [15]. De acordo com as investigações de Corradi et al [19,20], os defeitos Cu^0 e Cu^{1+} se deslocam da posição inicial que tinham quando ocuparam o sítio do Li^{1+} devido ao novo arranjo dos átomos de oxigênio mais próximos. Uma conclusão importante a partir dos trabalhos de EPR é que tanto o sinal de EPR, quanto os picos luminescentes dominantes são originados dos defeitos substitucionais.

No caso do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopado com prata (LTB:Ag), estudos de EPR [10,16,21] mostram que antes da exposição à irradiação os cristais de LTB contêm defeitos de Ag no estado de carga $1+$ (Ag^{1+}), tanto substituindo íons de lítio Li^{1+} quanto ocupando posições intersticiais. Durante a irradiação, três novos centros de defeitos são produzidos. Neste caso, íons Ag^{1+} substitucionais capturam buracos e produzem dois centros de armadilhas Ag^{2+} ($4d^9$) (um dos íons Ag^{2+} não possui defeitos vizinhos e o outro possui). Os íons Ag^{1+} intersticiais capturam um elétron e formam centros de armadilhas de elétrons Ag^0 ($4d^9 5s^1$). Como mostrado por Brant et al [16], as bandas fotoluminescentes e o espectro EPR associado aos defeitos Ag^{2+} e Ag^0 não estão presentes antes da irradiação do cristal. Isto elimina a possibilidade de os íons Ag^{1+} serem os defeitos responsáveis pelas novas bandas de emissão.

A fim de compreender as características luminescentes de um material semiconductor ou isolante, bem como melhorar seu potencial de aplicação, é essencial investigar os efeitos associados aos defeitos pontuais quando estes são incorporados em uma matriz cristalina. É também especialmente importante saber como a estrutura eletrônica é modificada pela presença de centros de defeitos. Dependendo da posição dos estados eletrônicos dentro do *gap*, os defeitos podem atuar como armadilhas de elétrons ou como centros de armadilhas de buracos, influenciando, portanto, no espectro óptico de absorção e emissão do composto.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar os efeitos da incorporação dos defeitos substitucionais Cu ou Ag no sítio de Li da matriz cristalina do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ por meios de cálculos de primeiros princípios ao nível da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) [22,23].

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os sistemas defeituosos LTB:D_{Li} ($\text{D} = \text{Cu}, \text{Ag}$) sob o ponto de vista de diferentes estados de carga;
- Calcular as energias de formação e determinar qual defeito carregado é mais estável;
- Analisar as ligações químicas e determinar a estrutura local em torno dos defeitos;
- Calcular as cargas efetivas de Bader e prever o estado de oxidação dos defeitos;
- Determinar a estrutura eletrônica dos compostos dopados $\text{LTB:Cu}_{\text{Li}}$ e $\text{LTB:Ag}_{\text{Li}}$;
- Estudar os espectros ópticos dos sistemas $\text{LTB:Cu}_{\text{Li}}$ e $\text{LTB:Ag}_{\text{Li}}$ e interpretar as bandas de absorção em termos das transições eletrônicas.

Fundamentação Teórica

3. Teoria do Funcional da Densidade

3.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos

O principal objetivo de teorias que envolvem cálculos de estrutura eletrônica é investigar as propriedades fundamentais de sistemas que contêm um grande número de partículas interagentes como sólidos e moléculas. A descrição matemática da dinâmica de um sistema composto por N elétrons e M núcleos é dada pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N). \quad (3.1)$$

Em (3.1), E é a energia total do sistema associada ao operador hamiltoniano \hat{H} e ao estado do sistema, $\Psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i, \sigma_i)$. Explicitamente, a função de onda depende das $3M$ coordenadas nucleares $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\}$, das $3N$ coordenadas espaciais $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ e das N coordenadas de *spin* $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ dos elétrons, as quais podem assumir os estados $\sigma_i = \alpha(\uparrow)$, $\beta(\downarrow)$.

Formalmente, o operador hamiltoniano não-relativístico para um sistema de muitos corpos tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que, os dois primeiros termos denotam o operador de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, enquanto que os três últimos, a energia potencial devido às interações eletrostáticas entre elétron – núcleo, elétron – elétron e núcleo – núcleo, nessa ordem.

Do ponto de vista prático, este é um problema impossível de ser resolvido analiticamente. Várias características contribuem para essa dificuldade, porém a mais fundamental decorre do fato de a função de onda depender de todas coordenadas eletrônicas e

nucleares ao mesmo tempo, de modo que, em geral, lida-se com um problema de $3(N+M)$ graus de liberdade acoplados (sem considerar as N coordenadas de *spin*).

A solução de problemas de muitos corpos envolve, portanto, uma sequência de aproximações e simplificações. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer [24], a qual estabelece que sob condições adequadas o movimento nuclear pode ser estudado separadamente do movimento eletrônico. Como consequência, elétrons e núcleos podem ser tratados como sistemas independentes.

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Quando se estuda propriedades quânticas de sólidos e moléculas, deve-se considerar os sistemas constituídos de muitas partículas interagentes. O principal problema em resolver um sistema dessa magnitude é o fato de as coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares aparecerem como variáveis acopladas na função de onda $\Psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i, \sigma_i)$. Felizmente, algumas aproximações podem ser feitas.

A primeira observação em relação ao referido sistema nasce do fato de a escala de tempo associada ao movimento nuclear ser muito maior do que a escala de tempo associada ao movimento dos elétrons. De fato, os núcleos atômicos são muito mais pesados do que os elétrons e, em média, se movem apreciavelmente mais devagar. Devido a grande diferença de massa, os elétrons respondem quase que instantaneamente a qualquer deslocamento nuclear. Estes constituem os argumentos básicos da Aproximação de Born-Oppenheimer, a qual estabelece que, sobre condições apropriadas, o efeito perturbativo do movimento nuclear sobre a função de onda dos elétrons pode ser negligenciado. Matematicamente, isto significa que ao invés de tentar resolver o problema para todas as partículas simultaneamente, pode-se considerar os núcleos com posições fixas e resolver a equação de Schrödinger para o sistema eletrônico sob o potencial estático dos núcleos.

Considere o hamiltoniano (2) escrito na forma de seus respectivos operadores:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\vec{R}} + \hat{T}_{\vec{r}} + \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

em que,

$$\hat{T}_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} ; \quad \hat{T}_{\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i}.$$

Por simplicidade de notação, \vec{R} denota o conjunto de todas as coordenadas nucleares e \vec{r} de todas coordenadas dos elétrons. O operador $\hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{V}_{eN} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{NN}$ indica a energia potencial de todas as partículas envolvidas.

Convenientemente, a equação (3) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_e + \hat{T}_{\vec{R}}, \\ \hat{H}_e &= \hat{T}_{\vec{r}} + \hat{V}_{eN} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{NN}\end{aligned}\tag{3.4}$$

Numa primeira aproximação, pode-se considerar os núcleos com posições fixas, tal que o operador de energia cinética nuclear $\hat{T}_{\vec{R}}$ é nulo, e o problema (3.4) se reduz em resolver a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\left[\hat{H}_e - \varepsilon_n(\vec{R}) \right] \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) = 0.\tag{3.5}$$

O índice n em (3.5) determina todos os números quânticos que caracterizam os estados do sistema. Para cada estado n , a energia $\varepsilon_n(\vec{R})$ e a função de onda $\varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$ dependem parametricamente das coordenadas nucleares \vec{R} .

Suponha-se que as autofunções da equação (3.5) sejam conhecidas. Sob esta consideração, é possível propor uma solução $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ para o hamiltoniano \hat{H} da equação (3.4) como uma combinação linear dos autoestados eletrônicos $\varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}),\tag{3.6}$$

em que os coeficientes da expansão são funções apenas de \vec{R} .

Substituindo-se a expansão (3.6) acima no hamiltoniano (3.4), tem-se:

$$\begin{aligned}\hat{H} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) &= E \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \\ \sum_n (\hat{T}_{\vec{R}} + \hat{H}_e) \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) &= E \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}).\end{aligned}\tag{3.7}$$

Admita por hora a seguinte simplificação, $\Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rightarrow \Phi_n \varphi_n$, tal que:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_n \{ \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 (\Phi_n \varphi_n) + \hat{H}_e \Phi_n \varphi_n \} = E \sum_n \Phi_n \varphi_n \\
& -\frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_n \{ \vec{\nabla}_{\vec{R}} [(\varphi_n \vec{\nabla}_{\vec{R}} \Phi_n) + (\Phi_n \vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n)] + \Phi_n \hat{H}_e \varphi_n \} = E \sum_n \Phi_n \varphi_n \\
& -\frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_n \{ \varphi_n (\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \Phi_n) + 2(\vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n)(\vec{\nabla}_{\vec{R}} \Phi_n) + \Phi_n (\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \varphi_n) + \Phi_n \varepsilon_n \varphi_n \} = E \sum_n \Phi_n \varphi_n
\end{aligned} \tag{3.8}$$

em que usou-se a regra usual de diferencial do produto, e da segunda para a terceira linha, o fato de \hat{H}_e atuar somente nas autofunções eletrônicas. Multiplicando a última expressão em (3.8) à esquerda por φ_m^* , integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas e considerando $\int \varphi_m^* \varphi_n = \delta_{mn}$, encontra-se o seguinte conjunto de equações:

$$(\hat{T}_{\vec{R}} + \varepsilon_n(\vec{R}) - E)\Phi_n(\vec{R}) = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \Phi_n(\vec{R}) \tag{3.9}$$

em que o operador $\hat{\Lambda}_{mn}$ dá origem ao que se denomina acoplamento não-adiabático:

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \frac{\hbar^2}{M} \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}. \tag{3.10}$$

O primeiro termo desta expressão atua no sentido de misturar os diferentes autoestados eletrônicos (φ_m e φ_n), dando origem a transições não-radiativas, como aquelas devido ao acoplamento elétron-fônon. Quando se considera apenas os termos $m = n$ no lado direito de (3.9) a aproximação é dita Adiabática. Neste caso, o primeiro termo do operador $\hat{\Lambda}_{mn}$ é nulo,

$$\int \varphi^* \vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi d\vec{r} = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}} \left(\int \varphi^* \varphi d\vec{r} \right) = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}} (\rho_e) = 0, \tag{3.11}$$

em que tomou-se o fato de os autoestados estacionários eletrônicos serem reais e que o número total de elétrons do sistema ρ_e não muda. Isto significa que a dinâmica nuclear não é capaz de forçar transições entre os diferentes estados eletrônicos.

O segundo termo de (3.10) aparece como uma correção diagonal na equação (3.9):

$$\left\{ \hat{T}_{\vec{R}} + \varepsilon_n(\vec{R}) + \underbrace{\int \varphi_n^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}}_{\text{Correção diagonal}} \right\} \Phi_n(\vec{R}) = E \Phi_n(\vec{R}). \quad (3.12)$$

O trabalho de Born-Oppenheimer consistiu exatamente em mostrar que o termo de correção diagonal é menor do que a energia cinética eletrônica E_e (presente no termo $\varepsilon_n(\vec{R})$) por um fator da ordem de $m/M \approx 10^{-4}$. Este termo de correção estima o erro introduzido na equação eletrônica (3.5) ao se negligenciar a energia cinética nuclear [25,26].

Sob as justificativas acima, o efeito perturbativo do movimento nuclear sobre a função de onda eletrônica pode ser negligenciado, e a equação (3.9) se torna:

$$\left[\hat{T}_{\vec{R}} + \varepsilon_n(\vec{R}) \right] \Phi_{nv}(\vec{R}) = E_{nv} \Phi_{nv}(\vec{R}). \quad (3.13)$$

Esta é a equação de Schrödinger para dinâmica nuclear. Para cada estado de movimento dos elétrons determinado pelo número quântico n , corresponderá um estado de movimento nuclear diferente, determinado pelo número quântico v . Em outras palavras, para cada configuração eletrônica diferente, tem-se também um arranjo nuclear diferente. O conjunto de soluções $\varepsilon_n(\vec{R})$ obtido da equação eletrônica (3.5) fornece as superfícies de energia potencial para qual os núcleos se movem. Este é o procedimento utilizado em cálculos computacionais de propriedades dos sólidos para a obtenção da dinâmica nuclear. A minimização de $\varepsilon_n(\vec{R})$ em relação às coordenadas nucleares resulta num arranjo nuclear de menor energia do sistema.

Pode-se, portanto, utilizar a Aproximação de Born-Oppenheimer e reescrever a equação (3.2) como um hamiltoniano puramente eletrônico:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.14)$$

A energia total do sistema E_{tot} é dada como a soma da parte eletrônica E_e e do termo de repulsão internuclear, $E_{Nuc} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}$, agora adicionado como uma constante.

Escrito desta forma, o operador hamiltoniano descreve o movimento dos N elétrons sob a ação do potencial externo dos M núcleos. A função de onda $\Psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i, \sigma_i)$ depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e de forma paramétrica das coordenadas nucleares e as soluções $\epsilon_n(\vec{R})$ fornecem a energia potencial para a dinâmica nuclear [25–28]

O hamiltoniano (3.14) constitui o problema quântico de maior interesse em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos.

3.3 Densidade Eletrônica

A função de onda apresentada na equação (3.1) não representa um observável quântico por se só. A interpretação física direta é dada apenas ao seu valor absoluto ao quadrado,

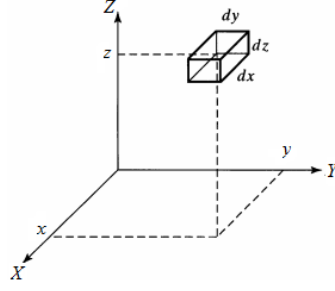
$$|\Psi(\vec{r}_1; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (3.15)$$

o qual representa a probabilidade de encontrar simultaneamente o elétron 1 com *spin* σ_1 no volume elementar $d\vec{r}_1$, o elétron 2 com *spin* σ_2 no volume elementar $d\vec{r}_2$ e o elétron N com *spin* σ_N no volume elementar $d\vec{r}_N$ [29]. Note que a dependência paramétrica com as coordenadas nucleares não está explicitamente indicada.

Considere agora como a função de onda (3.15) está relacionada com a densidade de probabilidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Suponha que se queira calcular a probabilidade de encontrar o elétron 1 com *spin* arbitrário no volume infinitesimal $d\vec{r}$ no ponto (x, y, z) , como indica a Figura 1. Neste caso, não interessa onde os $N-1$ elétrons restantes estão. A probabilidade é obtida integrando-se a equação (3.15) sobre as coordenadas dos elétrons 2, 3, ..., N [28,29]:

$$\rho(x, y, z) = \left(\sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \int \dots \int |\Psi(\vec{r}; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}. \quad (3.16)$$

Figura 1: Volume retangular infinitesimal localizado no ponto (x, y, z) do espaço.



Fonte: Adaptada da referência [29]

Embora a função de onda seja antissimétrica com relação a permuta de elétrons, a quantidade $|\Psi|^2$ deve permanecer inalterada ao se trocar as coordenadas espaciais e de *spin* de quaisquer dois elétrons do sistema. Isto implica a equação (3.16) dá a probabilidade de encontrar qualquer um dos elétrons do sistema no volume elementar considerado. Como existem N elétrons e estes são partículas indistinguíveis, a probabilidade de encontrar um elétron particular no volume infinitesimal $d\vec{r}$ é N vezes a equação (3.16):

$$p(x, y, z) = N \left(\sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}. \quad (3.17)$$

A equação (3.17) determina a densidade de probabilidade $\rho(\vec{r}) = p(x, y, z) / d\vec{r}$ (probabilidade por unidade de volume) de encontrar qualquer um dos N elétrons com *spin* arbitrário nas proximidades do ponto (x, y, z) do espaço:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma} \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N. \quad (3.18)$$

A $\rho(\vec{r})$ é comumente denominada densidade eletrônica do sistema. A integração de (3.18) sobre todas as coordenadas espaciais resulta no número total de elétrons do sistema:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.19)$$

em que a condição de normalização $\int \dots \int |\Psi(\vec{r}; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N = 1$ foi aplicada. As unidades usuais de $\rho(\vec{r})$ são elétrons/(bohr)³ (em unidades atômicas – u.a) ou elétrons/Å³ (no sistema internacional de unidades – SI). Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica depende apenas de três variáveis espaciais. Além disso, é uma quantidade que pode ser obtida experimentalmente [28,29].

3.4 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

O hamiltoniano (3.14) para o sistema de N -elétrons interagentes representa o problema quântico de maior interesse em cálculos de estrutura eletrônica,

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.20)$$

A função de onda que o descreve $\Psi(\vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)$ ainda impõe um caráter desafiador a ser resolvido. Seja pelo fato de depender das $3N$ coordenadas de posição e das N coordenadas de *spin* dos elétrons, seja pelos efeitos quânticos decorrentes da natureza do problema de muitos corpos.

Neste cenário, a Teoria do Funcional da Densidade aparece como uma poderosa ferramenta de resolução de cálculo. A essência de sua abordagem consiste em substituir a função de onda como variável básica pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, uma quantidade muito mais simples e de maior relevância física.

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn [22] fundamentaram as bases teóricas para a formulação da DFT em dois teoremas. Eles provaram que para um sistema de N partículas interagentes, cujo estado fundamental é não-degenerado, a função de onda e todas as propriedades fundamentais do sistema são unicamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$. A priori, esta formulação se aplica a sistemas sob a influência de qualquer potencial externo.

O hamiltoniano (3.20) pode ser escrito na forma de operadores,

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{U}_{ee}, \quad (3.21)$$

em que, $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i}$ denota o operador de energia cinética e $\hat{U}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ o operador de Coulomb, devido a interação de repulsão elétron-elétron. O termo $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$ representa o potencial externo sob o qual os elétrons se movem.

O primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn afirma que:

(i) *Para um sistema de N partículas interagentes, numa região finita do espaço, o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único (exceto por uma constante) da densidade eletrônica, tal que existe uma correspondência um-a-um entre densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ e o potencial externo.*

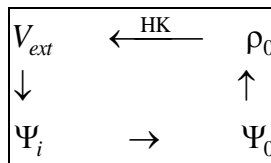
Como consequência, os observáveis do sistema podem ser determinados a partir da densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})] \quad (3.22)$$

A notação $[\rho]$ expressa uma relação funcional entre os observáveis e a densidade eletrônica (para maiores esclarecimentos sobre funcionais, consultar a referência [27]).

A Figura 2 esquematiza a relação estabelecida por Hohenberg-Kohn. As setas menores indicam a solução usual da equação de Schrödinger, em que o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ determina todos os autoestados do sistema $\Psi_i(\vec{r})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$. A seta maior denota o teorema de Hohenberg-Kohn, o qual promove o uso da densidade eletrônica como variável central. Uma vez que $\rho(\vec{r})$ determina univocamente o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, determina também a função de onda do estado fundamental do sistema $\Psi_0(\vec{r})$ e, por conseguinte, a energia cinética e a energia potencial.

Figura 2: Representação esquemática proposta por Hohenberg-Kohn.



Fonte: Adaptada da referência [30]

Em acordo com o primeiro teorema, a energia total do sistema assume uma forma funcional:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.23)$$

Segue de $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \sum_i \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i)$, em que $\hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$, que:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_i \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) | \Psi \rangle = \sum_i \int \dots \int |\Psi|^2 v_{ext}(\vec{r}_i) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{N} \sum_i \int \rho(\vec{r}_i) v_{ext}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

em que a equação (3.18) foi usada. O $v_{ext}(\vec{r})$ é a energia de atração nuclear sentida por um elétron num ponto de coordenada \vec{r} do espaço. Desta forma, o potencial externo é conhecido, porém os funcionais $T[\rho(\vec{r})]$ e $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ainda não são. De (3.23), tem-se,

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext} d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.24)$$

A soma da energia cinética e a energia de interação eletrônica $F_{HK} = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ é conhecida como funcional universal, pois é uma quantidade idêntica para todos os sistemas eletrônicos, independentemente do potencial externo.

O segundo teorema permite o uso do princípio variacional:

(ii) para uma densidade teste $\tilde{\rho}(\vec{r})$, sujeita ao vínculo $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia total do sistema, $E[\tilde{\rho}]$, atinge um mínimo (global), se e somente se, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ corresponder à verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Em outras palavras, a energia do estado fundamental é sempre menor do que as energias, $E[\tilde{\rho}] > E[\rho_0]$, cuja densidade difere da densidade eletrônica do estado fundamental $\tilde{\rho} \neq \rho_0$.

Os teoremas estabelecem um caráter variacional para a energia total do sistema, que pode ser expresso usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (3.25)$$

O princípio variacional diz que a verdadeira energia do estado fundamental do sistema pode ser obtida minimizando $E[\rho(\vec{r})]$ em relação à densidade $\rho(\vec{r})$. As quantidades μ são os multiplicadores de Lagrange associados ao vínculo $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. A prova detalhada dos teoremas de Hohenberg-Kohn pode ser encontrada nas referências [27,28].

O conhecimento do funcional universal $F_{HK}[\rho]$ implica conhecer completamente as soluções da equação de Schrödinger. Porém, este funcional não é conhecido. Encontrar uma expressão explícita para os funcionais $T[\rho(\vec{r})]$ e $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ representa o maior desafio para a Teoria do Funcional da Densidade.

3.5 O Formalismo de Kohn-Sham

Se a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ é conhecida, os teoremas de Hohenberg-Kohn afirmam que é possível calcular a energia fundamental do sistema, E_0 , sem que a função de onda seja encontrada. Entretanto, os teoremas não dizem como obter E_0 a partir de $\rho_0(\vec{r})$, nem como encontrar $\rho_0(\vec{r})$ sem primeiro encontrar a função de onda. Ou seja, os teoremas não fornecem uma forma prática de calcular E_0 a partir $\rho_0(\vec{r})$ (uma vez que o funcional $F_{HK}[\rho]$ não é conhecido).

Em 1965, Kohn e Sham desenvolveram um formalismo a partir do qual as dificuldades de encontrar E_0 a partir de $\rho_0(\vec{r})$ foram superadas [23]. Eles consideraram um sistema fictício de N partículas não-interagentes auxiliar sujeito a um potencial externo $v_{aux}(\vec{r})$, sob a premissa de que se a densidade do estado fundamental do sistema fictício for igual à densidade eletrônica do sistema real, $\rho_{aux}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, então os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem que é possível mapear as propriedades fundamentais do sistema real mediante o sistema fictício.

No que segue, as equações serão escritas usando unidades atômicas (u.a) como sistema de unidades de medida. Neste caso, a constante de Planck \hbar , a massa do elétron m_e , a carga elementar e , e a quantidade $4\pi\epsilon_0$ são iguais a 1.

O hamiltoniano para o sistema fictício de N partículas independentes é escrito como:

$$\hat{H}_{aux} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{aux}(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \rightarrow \hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{aux}(\vec{r}_i), \quad (3.26)$$

em que, $\hat{T}_s = -\frac{1}{2}\nabla_i^2$ é o operador de energia cinética de uma partícula e $v_{aux}(\vec{r}_i)$ o potencial auxiliar, desconhecido, a priori, mas responsável por gerar uma densidade eletrônica equivalente à densidade do sistema real. A função de onda para o estado fundamental de \hat{H}_{aux} é dada como um determinante de Slater,

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^\uparrow(1) & \psi_1^\downarrow(1) & \psi_2^\uparrow(1) & \psi_2^\downarrow(1) & \dots & \psi_n^\sigma(1) \\ \psi_1^\uparrow(2) & \psi_1^\downarrow(2) & \psi_2^\uparrow(2) & \psi_2^\downarrow(2) & \dots & \psi_n^\sigma(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1^\uparrow(N) & \psi_1^\downarrow(N) & \psi_2^\uparrow(N) & \psi_2^\downarrow(N) & \dots & \psi_n^\sigma(N) \end{vmatrix} \quad (3.27)$$

Cada estado eletrônico $\psi_i^{\sigma_i}$ é definido como o produto da parte espacial $\phi_i(\vec{r}_i)$ e a função de *spin* σ_i , $\psi_i^{\sigma_i} = \phi_i(\vec{r}_i)\sigma_i$, com σ_i assumindo as projeções *up* $\alpha(\uparrow)$ ou *down* $\beta(\downarrow)$. A condição de normalização segue $\langle \psi_i^{\sigma_i} | \psi_j^{\sigma_j} \rangle = \delta_{ij}\delta_{\sigma_i\sigma_j}$, em que a soma é executada sobre as coordenadas de *spin* e a integração sobre as coordenadas espaciais. Os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r}_i)$ são autofunções do operador de uma partícula $\hat{h}_i \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$ e ε_i são suas correspondentes autoenergias [29,30].

Para um sistema de camada fechada (e não magnético), cada orbital de Kohn-Sham deve conter dois elétrons com *spin* opostos. O número de elétrons com projeção de *spin up* é exatamente igual ao número com *spin down*, $N = N_\uparrow + N_\downarrow$. Neste tipo de situação, a densidade eletrônica e a energia cinética podem ser escritas sem considerar a dependência de *spin*:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.28)$$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\vec{r}) | \vec{\nabla}^2 | \phi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (3.29)$$

A dependência com o *spin* é uma extensão natural do referido caso acima, quando se considera sistemas de camada aberta ou sistemas magnéticos, e será apresentada no final desta seção.

Utilizando as propriedades do sistema não-interagente, Kohn-Sham reescreveram o funcional universal de Hohenberg-Kohn na seguinte forma [31]:

$$\begin{aligned} F_{KS}[\rho] &= T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + V_H[\rho] + (U_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \\ &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + T_C[\rho] + U_{XC}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \end{aligned} \quad (3.30)$$

em que, $V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ é a expressão clássica para interação eletrostática derivada na teoria de Hartree. Tal equação é construída supondo os elétrons numa distribuição contínua de carga com densidade ρ : a carga dQ num volume elementar $d\vec{r}$ é dada como $dQ = -e\rho(\vec{r})d\vec{r}$ e a energia potencial de repulsão eletrostática entre dQ e a carga $dQ' = -e\rho(\vec{r}')d\vec{r}'$, distribuída num volume $d\vec{r}'$, resulta em $e^2(\vec{r} - \vec{r}')^{-1/2}\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$, cuja integração sobre os volumes $d\vec{r}$ e $d\vec{r}'$ dá o termo $V_H[\rho]$.

A energia de troca-correlação $E_{XC} = T_C + U_{XC}$ contém as contribuições quânticas para energia cinética $T_C = T - T_s$ (devido ao movimento correlacionado dos elétrons), bem como as correções quânticas devido às interações de dois corpos $U_{XC} = U_{ee} - V_H$ decorrentes da energia de troca (associada ao princípio de exclusão de Pauli) e da correlação de Coulomb (devido às repulsões instantâneas dos elétrons). Além das referidas contribuição, U_{XC} incorpora também as correções de auto-interação (*self-interaction correction* - do inglês), devido ao fato da expressão $e^2(\vec{r} - \vec{r}')^{-1/2}\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$ permitir que um dado elétron interaja com seu próprio campo [28,29,31]. Essencialmente, pode-se escrever:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint |\phi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\phi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (3.31)$$

Observe que a somatória *dupla* no lado direito de (3.31) admite a existência dos termos $i = j$. Se $i = j$, (3.31) erroneamente descreve a interação coulombiana da distribuição de carga de um dado elétron consigo mesmo. Naturalmente, esta representaria uma situação sem sentido físico e, portanto, precisa ser corrigida.

Substituindo-se a equação (3.30) no funcional energia definido em (3.24), chega-se ao funcional de Kohn-Sham:

$$E[\rho] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.32)$$

Os três primeiros termos do lado direito de (3.32) agora são funcionais conhecidos, e incluem as principais contribuições para a energia total. O quarto termo E_{xc} não é facilmente avaliado e, em geral, requer um tratamento aproximado.

A avaliação da equação (3.32) carece que a densidade eletrônica do estado fundamental seja encontrada. Aqui, lembre-se que a conexão entre o sistema fictício e o sistema real decorre do fato de o sistema não-interagente ter sido construído sob a condição de ter a mesma densidade eletrônica do sistema real, $\rho = \rho_{aux} = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r}_i)|^2$ (equação (3.28)). Portanto, uma vez que os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r}_i)$ sejam encontrados, a energia do estado fundamental E_0 poderá ser obtida (*supondo* E_{xc} conhecido).

Os orbitais de Kohn-Sham podem ser encontrados minimizando-se o funcional $E[\rho]$ (equação (3.31)) em relação à densidade $\rho(\vec{r})$ eletrônica (sujeita ao vínculo $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$), ou equivalentemente, variando as autofunções $\phi_i(\vec{r}_i)$, as quais determinam $\rho(\vec{r})$. De acordo com o método variacional de Rayleigh-Ritz, a condição necessária para que $E[\rho]$ atinja um valor mínimo é que,

$$\Omega_{RR}[\{\phi\}] = E[\rho] - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left(\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right) \rightarrow \frac{\delta \Omega_{RR}[\{\phi\}]}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (3.33)$$

em que ε_{ij} são multiplicadores de Lagrange associados ao vínculo $\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$. O funcional $E[\rho]$ depende de $\phi_i(\vec{r})$ através da equação (3.28). Uma vez que $\phi_i^*(\vec{r})$ e $\phi_i(\vec{r})$ são quantidades independentes, pode-se usar as regras de derivação funcional e mostrar que o conjunto de orbitais que minimiza a expressão (3.32) satisfaz as equações de Kohn-Sham [25,27,28]:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.34)$$

as quais podem ser escritas na forma,

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.35)$$

A quantidade $V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}$ denota o potencial efetivo de Kohn-Sham e $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ o potencial de troca-correlação (derivada funcional do termo E_{xc}). Os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ e suas respectivas autoenergias ε_i são ditos orbitais e energias de Kohn-Sham, respectivamente.

Comparando (3.35) com a equação (3.26) para o hamiltoniano de partículas não-interagente, vê-se que o potencial auxiliar $v_{aux}(\vec{r})$ até então desconhecido, pode ser interpretado como o potencial efetivo de Kohn-Sham,

$$v_{aux}(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}. \quad (3.36)$$

Dessa forma, uma vez que se conheça todos os termos em (3.36), tem-se o potencial necessário para que os orbitais sejam determinados e, conseqüentemente, a densidade e a energia do estado fundamental. Note que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, a qual, por sua vez, depende dos orbitais que estão sendo procurados. Portanto, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas iterativamente (autoconsistentemente).

A energia total do estado fundamental do sistema (equação (3.32)) pode, então, ser determinada fazendo a substituição:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\vec{r}) | \vec{\nabla}_i^2 | \phi_i(\vec{r}) \rangle + \int \rho(\vec{r}) \left(V_{eff}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc} \right) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \end{aligned} \quad (3.37)$$

e considerando o fato de que,

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \left| \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right) \right| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i(\vec{r}) | \vec{\nabla}_i^2 | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.38)$$

Portanto,

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.39)$$

Neste estágio, algumas implicações devem ser enfatizadas acerca da interpretação dos autovalores e das autofunções nas equações de Kohn-Sham: dada a natureza, a qual a equação de Kohn-Sham foi derivada, os autovalores ε_i são introduzidos como objetos completamente artificiais, em que suas correspondentes autofunções $\varphi_i(\vec{r})$ levam à verdadeira densidade eletrônica do sistema real. É somente esta densidade eletrônica que tem significado físico nas equações de Kohn-Sham. De fato, a verdadeira função de onda do sistema não pode ser representada na forma de um determinante de Slater. Uma forma correta, porém, inviável do ponto de vista prático, seria uma combinação linear de um número muito grande de determinantes de Slater [28,29].

Observe ainda que o método empregado por Kohn-Sham é a princípio exato. Uma vez que o funcional energia de troca-correlação E_{xc} e seu correspondente potencial v_{xc} sejam conhecidos, as equações de Kohn-Sham levam à correta energia do sistema [27,28].

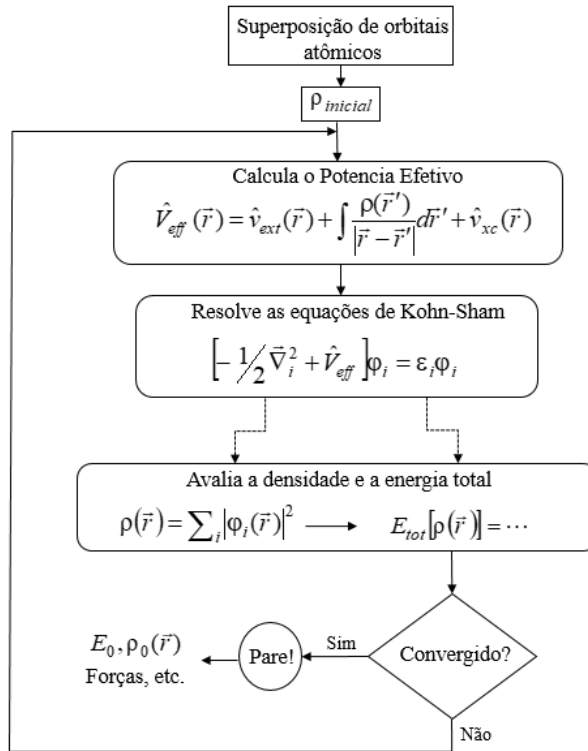
Como mencionado acima, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Tanto V_H quanto v_{xc} são funcionais da densidade, a qual depende dos orbitais eletrônicos que estão sendo procurados. Um esquema de fluxograma para a solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham é apresentado na Figura 3.

Para resolver o ciclo autoconsistente, uma densidade eletrônica $\rho_{inicial}$ é construída com base no arranjo nuclear inicial, *superpondo-se* os orbitais atômicos dos átomos constituintes do material. A partir de $\rho_{inicial}$ o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ é calculado e, em seguida, utilizado em (3.35) para determinar os orbitais de Kohn-Sham. Na solução da equação (3.35), os orbitais $\varphi = \sum_{k=1}^N c_k f_k$ são expandidos em termos de um conjunto adequado de funções de base f_k , tal que resolve-se um conjunto de equações da forma

$\sum_{k=1}^N c_k (h_{lk} - \varepsilon S_{lk}) = 0$, em que c_k são parâmetros a serem determinados, $h_{lk} = \langle f_l | \hat{h}_{lk} | f_k \rangle$ elementos de matriz de Kohn-Sham e $S_{lk} = \langle f_l | f_k \rangle$ a integral de *overlap* [27,29].

Uma vez que os orbitais tenham sido encontrados, a nova densidade eletrônica pode ser obtida e utilizada para calcular a energia total do sistema. No caso de não haver diferenças significativas entre a densidade de entrada e a densidade de saída, diz-se que o sistema está convergido e, então, as propriedades físicas do sistema podem ser calculadas. Quando este não é o caso, o procedimento é novamente retomado utilizando-se a última densidade calculada. O processo é continuado até que o sistema atinja um grau de convergência desejado.

Figura 3: Fluxograma para a resolução iterativa das equações de Kohn-Sham.



A extensão do formalismo de Kohn-Sham para sistemas com polarização de *spin* deve ser empregada quando se estuda sistemas de camada aberta ou sistemas magnéticos. Em geral, isto é feito considerando a densidade eletrônica composta por duas densidades de *spin* independentes, $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Cada uma destas densidades é construída por meia dos orbitais-*spin* de Kohn-Sham,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r}), \quad (3.40)$$

os quais satisfazem a equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}^\sigma(\vec{r}) \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}). \quad (3.41)$$

Aqui, σ denota as projeções de *spin up* $\alpha(\uparrow)$ ou *spin down* $\beta(\downarrow)$ e N^σ o número de orbitais-*spin* com projeção σ [25,27,29].

A dependência do potencial efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ com o *spin* é obtida como uma extensão da equação (3.36):

$$V_{eff}^\sigma(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \quad (3.42)$$

em que,

$$v_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho^\sigma}. \quad (3.43)$$

Em geral, além de se expressar as propriedades do sistema em termos da densidade eletrônica total, $\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r})$, expressa-se também em termos da densidade de polarização de *spin* (ou magnetização), a qual é definida como:

$$\xi = \frac{\rho_\uparrow(\vec{r}) - \rho_\downarrow(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}. \quad (3.44)$$

Note que a equação (3.44) fornece uma magnetização nula quando $\rho_\uparrow = \rho_\downarrow$ e um valor igual a 1 quando o sistema se encontra completamente magnetizado.

A densidade como definida em (3.40) envolve dois números diferentes de elétrons, N_\uparrow e N_\downarrow . Em sistemas magnéticos e de camada aberta o número de elétrons com *spin up* N_\uparrow é diferente do número com *spin down* N_\downarrow . Por outro lado, para sistemas sem polarização de *spin* ou de camada fechada $N_\uparrow = N_\downarrow$, $\rho_\uparrow = \rho_\downarrow$ e a magnetização é nula, $\xi = 0$.

Admitindo a extensão para o sistema com polarização de *spin* a energia total do sistema expressada na equação (3.39) pode ser escrita na seguinte forma [25,27]:

$$E_0[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} \varepsilon_i^{\sigma} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] d\vec{r}. \quad (3.45)$$

A determinação da energia total $E_0 = [\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ segue os mesmos passos descritos no fluxograma da Figura 3. Uma extensão mais detalhada e com maior rigor matemático é apresentada em [27].

Numa extensão convencional como esta introduzida aqui (em que foi levada em conta apenas a existência de magnetismo colinear), a projeção total de *spin* $\rho(\vec{r})$ representa um bom número quântico para a descrição do sistema. Existem situações em que isto não acontece. Como é o caso de sistemas que apresentam acoplamento magnético não-colinear [25].

3.6 Aproximações para a Energia de Troca e Correlação

O método empregado por Kohn-Sham é exato, a princípio, a não ser pelo fato do funcional energia de troca-correlação E_{XC} não ser conhecido explicitamente como funcional da densidade $\rho(\vec{r})$.

O termo E_{XC} incorpora todas as contribuições quânticas para energia cinética $T_C = T - T_s$, decorrente do movimento correlacionado dos elétrons, bem como as correções para as interações de dois corpos $U_{XC} = U_{ee} - V_H$, devido a energia de troca associada ao princípio de exclusão de Pauli e a correlação de Coulomb, a qual está relacionada às repulsões instantâneas dos elétrons.

O princípio de exclusão é tal que a chance de encontrar elétrons com o mesmo *spin* na mesma região do espaço é nula. Assim, elétrons de mesmo *spin* não se movem independentemente uns dos outros. Este fato é referido muitas vezes como a existência de um buraco em torno de cada elétron, para indicar a região do espaço para a qual a probabilidade de se encontrar outro elétron com mesmo *spin* ser pequena.

As repulsões instantâneas entre os elétrons ocorrem de maneira a mantê-los afastados uns dos outros. Cada elétron se move como se tivesse um buraco em seu redor, o qual diminui a probabilidade de se encontrar outro elétron em suas proximidades. De fato, os elétrons são partículas correlacionadas, cujos movimentos são interdependentes. Portanto, o termo E_{xc} contém a correlação associada tanto ao *spin* (denominada de correlação de *Fermi*) quanto à carga do elétron (denominada correlação de *Coulomb*).

Matematicamente, os efeitos quânticos decorrentes da interação elétron-elétron, podem ser melhor compreendidos a partir da definição da densidade de pares [28]:

$$\rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 d\vec{X}_3 \dots d\vec{X}_N, \quad (3.46)$$

a qual representa a probabilidade de se encontrar 2 elétrons simultaneamente nas coordenadas espaciais e de *spin* \vec{X}_1 e \vec{X}_2 , enquanto todos os demais elétrons do sistema têm arbitrárias posições e *spin*. A seguinte abreviação $\vec{X}_i = \{\vec{r}_i, \sigma_i\}$ foi utilizada em (3.46).

De modo geral, a influência da correlação de Fermi e da correlação de Coulomb sobre $\rho(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$ pode ser expressa por meio da seguinte relação matemática:

$$\rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \rho(\vec{X}_1)\rho(\vec{X}_2) \left[1 + f(\vec{X}_1, \vec{X}_2) \right]. \quad (3.47)$$

O primeiro termo, $\rho(\vec{X}_1)\rho(\vec{X}_2)$, representa o produto das densidades de *spins* independentes (*spins* opostos) e o segundo, $f(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$, denominado fator de correlação, leva em conta os efeitos advindos da correlação de *Fermi* e de *Coulomb*. Note que, mesmo para $f(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = 0$, o qual define um sistema completamente não-correlacionado, a condição de normalização $\iint \rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) d\vec{X}_1 d\vec{X}_2 = \int \rho(\vec{X}_1) d\vec{X}_1 \int \rho(\vec{X}_2) d\vec{X}_2 = N^2$ leva a um número errado de pares diferentes de elétrons, N^2 , ao invés de $N(N-1)$, conforme previsto por (3.46). A constante de normalização N^2 , erroneamente, contaria a interação de um dado elétron consigo mesmo [28].

Portanto, é conveniente definir uma probabilidade condicional, $\Omega(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$:

$$\Omega(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{\rho(\vec{X}_1, \vec{X}_2)}{\rho(\vec{X}_1)}, \quad (3.48)$$

a qual representa a probabilidade de encontrar qualquer elétron na coordenada de posição e *spin* \vec{X}_2 , se existe um outro com coordenadas de posição e *spin* \vec{X}_1 previamente conhecidas. Além disso, observa-se que:

$$\int \rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) d\vec{X}_2 = (N-1) \underbrace{\left\{ N \int \dots \int |\Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)|^2 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N \right\}}_{=\rho(\vec{X}_1)}. \quad (3.49)$$

A integral da expressão (3.48) sobre o volume elementar $d\vec{X}_2$ resulta em $\int \Omega(\vec{X}_2; \vec{X}_1) d\vec{X}_2 = N-1$. Pode-se, agora, utilizar a probabilidade condicional e a expressão (3.47) para se chegar a seguinte equação:

$$h_{xc}(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{\rho(\vec{X}_1, \vec{X}_2)}{\rho(\vec{X}_1)} - \rho(\vec{X}_2) = \rho(\vec{X}_2) f(\vec{X}_1, \vec{X}_2), \quad (3.50)$$

em que $h_{xc}(\vec{X}_1; \vec{X}_2)$ é a diferença entre a probabilidade condicional e a probabilidade independente de encontrar um elétron em \vec{X}_2 . Uma vez que $h_{xc}(\vec{X}_1; \vec{X}_2)$ leva a uma diminuição na densidade eletrônica em torno de \vec{X}_2 é chamado de função buraco de troca-correlação. Esta quantidade incorpora todas as correções não clássicas decorrentes das interações de dois corpos.

Por fim, a integração de (3.50), tendo em mente que $\int \rho(\vec{X}_2) d\vec{X}_2 = N$, conduz a um importante resultado de que o buraco de troca-correlação contém exatamente a carga de 1 elétron:

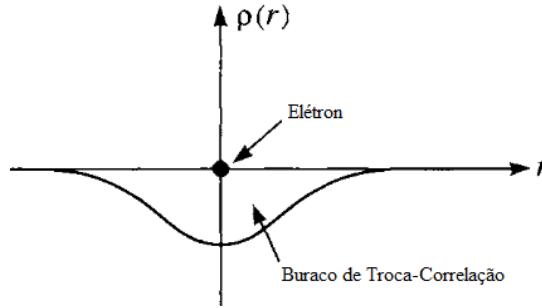
$$\int h_{xc}(\vec{X}_1; \vec{X}_2) d\vec{X}_2 = \int \frac{\rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) d\vec{X}_2}{\rho(\vec{X}_1)} - \int \rho(\vec{X}_2) d\vec{X}_2 \quad (3.51)$$

$$\int h_{xc}(\vec{X}_1; \vec{X}_2) d\vec{X}_2 = (N-1) - N = -1,$$

ou seja, o buraco contém exatamente menos um elétron. Assim, visto de uma distância maior que o diâmetro do buraco, o elétron e seu buraco parecem eletricamente neutros. Uma vez que o elétron e seu buraco de troca-correlação são inseparáveis, eles se movem pelo material como uma única entidade, denominada quasepartícula, cujo diâmetro é aproximadamente um angstrom. É o movimento dessa quasepartícula que é aproximadamente independente [28,32,33].

O conceito da função $h_{xc}(\vec{X}_1; \vec{X}_2)$ permite entender como os efeitos de troca e correlação afetam a distribuição eletrônica no material. O resultado em (3.51) pode ser interpretado como o elétron de coordenada \vec{X}_1 “cavando” um buraco ao seu redor, de modo que há um decréscimo na probabilidade de encontrar outro elétron em suas proximidades (Figura 4). Como a densidade de buraco tem um sinal negativo, a interação eletrostática com a densidade eletrônica (uma quantidade positiva, por definição), numa certa posição em volta do buraco, é atrativa.

Figura 4: Redução da densidade de carga nas proximidades dum elétron dá origem ao buraco de troca-correlação.



Fonte: Adaptada da referência [33]

O valor esperado para o operador de dois corpos \hat{U}_{ee} do hamiltoniano (3.21) pode ser escrito em termos da densidade de pares, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}}. \quad (3.52)$$

Em (3.52), a dependência com o *spin* foi suprimida porque a interação depende apenas da distância entre os dois elétrons. O primeiro termo no lado direito de (3.52) é a expressão de

Hartree para a interação eletrostática clássica entre as distribuições de carga, enquanto o segundo, representa a energia de interação entre a densidade de carga e a distribuição de carga do buraco de troca-correlação. É este segundo termo que é o responsável pela contribuição da energia decorrente dos efeitos de correlação e troca do sistema [28]:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}}. \quad (3.53)$$

Naturalmente, se se conhece $h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$, então a energia de troca-correlação do sistema pode ser determinada.

Em decorrência da complexidade de sua avaliação, o termo E_{xc} precisa ser aproximado. Existem vários modelos de aproximação. Historicamente, uma das aproximações mais importantes é a Aproximação da Densidade local (*Local Density Approximation* – LDA).

3.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

O modelo da LDA está arquitetado sobre a ideia de um gás de elétrons homogêneo. Este é um sistema hipotético, eletricamente neutro, denominado *Jellium*, no qual os elétrons se movem sobre uma distribuição de carga positiva. O número de elétrons e o volume do *jellium* são considerados infinitos, enquanto a densidade eletrônica permanece finita e constante em qualquer ponto do gás. Um elétron neste sistema ocupa um volume que pode ser escrito em termos do raio de Wigner-Seitz [28,34]:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{-1/3}. \quad (3.54)$$

Levando em conta o fato de que a função $h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ contém exatamente menos um elétron, a quantidade r_s pode ser interpretada como uma estimativa do diâmetro do buraco criado em torno de um dado elétron do sistema. Em outras palavras, r_s estima a distância média entre os elétrons.

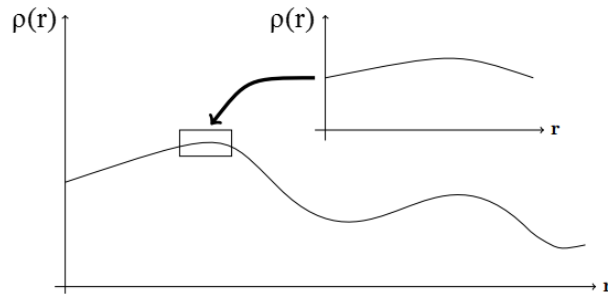
A LDA foi originalmente proposta por Kohn e Sham em 1965 [23]. A ideia principal consiste em considerar que em um sistema eletrônico não-homogêneo, a densidade eletrônica local $\rho(\vec{r})$ em torno de um certo ponto \vec{r} do espaço, varia lentamente com a posição (ver Figura

5). Sob essas considerações, Kohn e Sham propuseram substituir a equação (3.53) para a função E_{xc} , pela seguinte expressão matemática:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (3.55)$$

em que a integral se estende sobre todo o espaço $d\vec{r}$ e $\varepsilon_{xc}(\rho)$ denota a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons homogêneo, avaliada num ponto \vec{r} do espaço, para o qual a densidade é $\rho(\vec{r})$.

Figura 5: Densidade local do gás de elétrons não-homogêneo.



Pode-se escrever $\varepsilon_{xc}(\rho)$ como a soma da contribuição devido a energia de troca e a energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (3.56)$$

Uma expressão analítica para $\varepsilon_x(\rho)$ é conhecida e tem a forma como proposta por Dirac [25,29]:

$$\varepsilon_x^{\text{Dirac}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (3.57)$$

em que r_s está escrito em unidades atômicas (u.a.). De forma análoga a (3.56), a equação (3.55) também pode ser separada em $E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho)$, tal que:

$$E_X^{\text{LDA}}(\rho) = \int \rho \varepsilon_x d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{1/4} d\vec{r}. \quad (3.58)$$

Esta é uma expressão relativamente simples: uma vez conhecida a densidade em cada ponto do espaço, a energia de troca poderá ser obtida.

Para a energia de correlação $\varepsilon_c(\rho)$ não há uma forma analítica conhecida. Um resultado numérico com bom nível de exatidão obtido a partir de técnicas de simulação de Monte Carlo Quântico foi encontrado por Ceperley e Alder em 1980. Posteriormente, várias parametrizações baseadas no trabalho de Ceperley e Alder foram apresentadas como uma forma analítica de calcular $\varepsilon_c(\rho)$ [28,29,34]. Como é o caso da parametrização proposta por Perdew e Zunger em 1981 [35]:

$$\varepsilon_c^{\text{PZ}}(\rho) = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & r_s \leq 1 \\ \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} & r_s > 1 \end{cases} \quad (3.59)$$

Os valores numéricos das constantes (A , B , C , D , β_1 e β_2) presentes em (3.59) podem ser encontrados nas referências [25,35].

Uma expressão para o potencial de troca-correlação $v_{xc}(\rho)$ pode ser obtida tomando-se a derivada funcional de $E_{XC}^{\text{LDA}}(\rho)$ [29]:

$$v_{xc}^{\text{LDA}} = \frac{\delta E_{XC}^{\text{LDA}}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (3.60)$$

A partir da equação (3.60), e admitindo a separação $v_{xc}(\rho) = v_x(\rho) + v_c(\rho)$, chega-se ao seguinte resultado para v_x^{LDA} :

$$v_x^{\text{LDA}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} - \rho \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{-2/3} = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}. \quad (3.61)$$

O potencial de correlação v_c pode ser obtido de $\varepsilon_c^{\text{PZ}}(\rho)$, tal que $v_c^{\text{LDA}} = v_c^{\text{PZ}}$.

A LDA pode ser estendida para o caso em que o sistema apresente polarização de *spin* (*Local Spin-density Aproximation* – LSDA):

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r} . \quad (3.62)$$

Os dados referentes às requeridas propriedades do gás de elétrons homogêneo polarizado, bem como as apropriadas parametrizações, podem ser encontrados nas referências [25,35].

Essencialmente, a LDA se torna exata no limite de um sistema uniforme. Desta forma, é razoável pensar que ela fornece uma boa descrição somente para sistemas com densidade de carga, cujo caráter seja local ou varie lentamente com a posição. No entanto, sua aplicação tem produzido bons resultados, mesmo para sistemas considerados não-homogêneos. Como reportado na literatura [25,34], a LDA descreve de forma confiável as propriedades estruturais, frequências vibracionais e módulos elásticos de muitos materiais. Por outro lado, em cálculos de estrutura eletrônica de materiais semicondutores e isolantes, a LDA é conhecida por subestimar consideravelmente o *band gap* de energia.

3.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Em geral, a densidade eletrônica da grande maioria dos sistemas de interesse, como sólidos e moléculas, varia de forma não-homogênea com a posição. Então, não deve ser surpresa que em um modelo de gás de elétrons homogêneo (como LDA) sejam encontradas algumas deficiências. A maioria dos cálculos baseados na DFT nos dias de hoje, usa funcionais energia de troca-correlação E_{XC} que envolvem não apenas o caráter local da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, em um ponto particular \vec{r} do espaço, mas também seu gradiente $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. Estes funcionais são denominados *Generalized Gradient Approximation* (GGA) e introduzem correções não-locais na LDA. Uma forma geral de expressar estas correções é introduzir a dependência com o gradiente de ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} em (3.62) [28,34]:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}^{\text{GGA}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r} . \quad (3.63)$$

Usualmente a energia ε_{XC}^{GGA} é escrita como a soma de suas respectivas contribuições, as quais podem ser estudadas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (3.64)$$

Existe uma grande variedade de parametrizações do termo ε_{xc}^{GGA} a partir das quais diferentes expressões matemáticas para os termos E_X^{GGA} e E_C^{GGA} foram desenvolvidas [25,28,34]. Uma amplamente usada em cálculos DFT é a parametrização PBE, proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996 [36,37], para a qual a energia de troca é dada como:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \varepsilon_x(\rho) \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta \pi^2 x^2 / 3\kappa} \right] d\vec{r}, \quad (3.65)$$

em que $\kappa = 0,804$, $\beta = 0,066725$ e $x = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}}$. O termo x recebe o nome de gradiente da

densidade reduzida. Seu efeito é tal que o gradiente da densidade permanece bem-comportado, mesmo nas proximidades dos núcleos. A versão *spin*-polarizado de (3.65) e a expressão para a energia de correlação E_C^{GGA} podem ser encontradas em [34,37].

Em termos gerais, a aproximação GGA tende a melhorar de forma significativa a descrição das distâncias e energias de ligação de moléculas, em relação à aproximação LDA. Entretanto, no que diz respeito à descrição da estrutura eletrônica de semicondutores ou isolantes, tanto a aproximação GGA quanto LDA, subestimam, consideravelmente, o valor do *band gap* de energia [25].

3.6.3 Potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ)

De um ponto de vista prático, a maioria dos estudos de estrutura eletrônica de materiais via a DFT é realizada com os funcionais GGA e LDA. O fato é que estas duas aproximações subestimam consideravelmente o *band gap* de semicondutores e isolantes. Existem, no entanto, alguns métodos alternativos que melhoram a descrição da estrutura eletrônica de materiais. Como é o caso do funcional Híbrido B3LYP [29],

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exata} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (3.66)$$

para o qual uma fração da energia de troca exata, E_x^{exata} , substitui uma fração da energia de troca em LSDA ou GGA [29]. Em geral, a desvantagem de se utilizar funcionais Híbridos é o fato de seus cálculos serem muitos mais lentos em comparação com funcionais que não incluem a parte exata da energia de troca. Além disso, também não fornecem resultados satisfatórios em muitos dos casos.

Recentemente, Tran e Blaha [38] propuseram uma versão modificada do potencial semi-local de Becke-Johnson (mBJ) com o objetivo de melhorar a descrição do *band gap* de energia de semicondutores e isolantes. Este potencial, para o qual o termo de troca está acoplado com o termo de correlação da aproximação LDA, prediz de forma exata o caráter orbital das bandas e o *band gap* de energia de muitos materiais semicondutores e isolantes, concordando muito bem com os resultados experimentais.

O potencial mBJ como proposto por Tran e Blaha, tem a seguinte forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (3.67)$$

em que, $\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$ é a densidade eletrônica, $t_\sigma(\vec{r}) = (1/2) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}^* \cdot \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}$ é a

densidade de energia cinética de uma partícula com *spin* σ e $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel (BR). Na equação (3.67), c é escolhido de forma que dependa linearmente da raiz

quadrada da média de $\frac{|\vec{\nabla} \rho|}{\rho}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}' \right)^{1/2} \quad (3.68)$$

em que α e β são parâmetros livres, com valores $\alpha = -0,0012$ (adimensional) e $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$.

Por outro lado, V_{cell} representa o volume da célula unitária do composto em questão.

Uma característica particular do potencial mBJ é que a essência a qual ele foi obtido não permite escrevê-lo na forma de uma derivada funcional, $v_{xc} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}$, isto é, o mBJ não é um funcional energia. Como consequência, os procedimentos de otimização de parâmetros de rede, *bulk módulos* e suas derivadas com relação à pressão não são possíveis. Isto é uma consequência do caráter empírico deste potencial. Desta forma, recomenda-se que as propriedades estruturais sejam calculadas primeiro com algum funcional GGA moderno e daí, então, usar o potencial mBJ para calcular a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas.

3.7 O Método LAPW (*Linear Augmented Plane Wave*)

A solução de um problema de estrutura eletrônica requer a escolha de representações matemáticas para orbitais de um elétron. Uma proposta para esta representação é expandir a função de orbital j em um conjunto de funções de base, na seguinte forma:

$$\varphi_j(\vec{r}) = \sum_{l=1}^M c_{jl} \phi_l(\vec{r}), \quad (3.69)$$

em que M determina o tamanho do conjunto de base, c_{jl} são os coeficientes de expansão e $\phi_l(\vec{r})$ é uma função de base escolhida convenientemente. Em sistemas periódicos, tal como sólidos, o teorema de Bloch deve ser assegurado. Neste caso, as funções de base definidas anteriormente devem ser modificadas como segue:

$$\varphi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^M c_{jl}^{(\vec{k})} \phi_l^{(\vec{k})}(\vec{r}), \quad (3.70)$$

em que \vec{k} indica um vetor da primeira zona de Brillouin e $\phi_l^{(\vec{k})}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_l^{\vec{k}}(\vec{r})$ são as funções de Bloch [25].

Vários métodos de expansão de funções de base foram propostos [25]. Dentre estes, o LAPW [39] é um dos mais eficientes em cálculos de estrutura eletrônica de materiais. Fundamentalmente, o método LAPW é uma modificação do método APW (*Augmented Plane*

Wave) desenvolvido por Slater em 1937 [40]. Antes de introduzir o método LAPW serão expostos alguns aspectos mais relevantes do método APW.

O método APW é baseado no modelo de aproximação “*muffin-tin*” para um potencial cristalino real, $V(\vec{r})$: dentro de esferas (com raios R_{MT}) centradas em cada sítio atômico, o potencial é esfericamente simétrico e fora destas, na região intersticial, o potencial é aproximadamente constante [41]. Na região esférica, o potencial sentido por um elétron oscila fortemente, enquanto fora é mais suave, sugerindo que diferentes expansões podem ser usadas. A parte esférica é melhor descrita por uma combinação linear de funções do tipo orbitais atômicos,

$$\varphi(\vec{r}') = \sum_{l m} A_{l m} Y_{l m}(\hat{r}') u_l(r', E_l), \quad (3.71)$$

em que $Y_{lm}(\vec{r}')$ são os harmônicos esféricos, \vec{r}' um vetor com origem no centro da esfera e \hat{r}' especifica a dependência angular de \vec{r}' em θ' e ϕ' . A função $u_l(r', E_l)$ satisfaz a equação radial de Schrödinger:

$$\left[-\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(\vec{r}') + E_l \right] \vec{r}' u_l(\vec{r}') = 0, \quad (3.72)$$

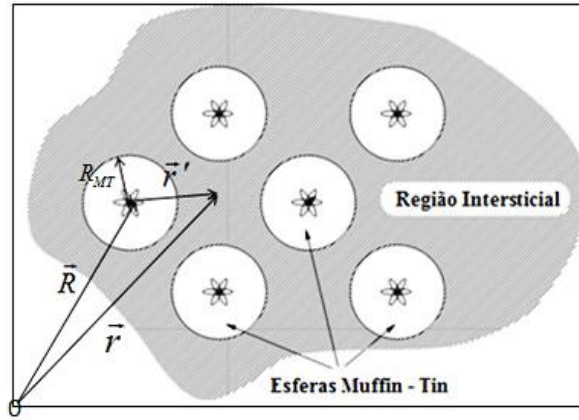
cujos autovalores E_l são parâmetros (inicialmente desconhecidos) e $V(\vec{r}')$ o potencial esfericamente simétrico em cada esfera.

Na região intersticial os elétrons podem ser considerados como partículas “livres” e suas funções podem ser aproximadas por uma combinação linear de ondas planas:

$$\varphi_{\vec{G}}^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (3.73)$$

em que Ω representa o volume da célula unitária, \vec{k} um vetor de onda da primeira zona de Brillouin e \vec{G} um vetor da rede recíproca.

Figura 6: Divisão da célula unitária em duas regiões: esferas *muffin-tin*, centradas em cada átomo, e intersticial, correspondendo ao restante da célula.



Fonte: Adaptada da referência [42]

As expressões (3.71) e (3.73) definidas nas regiões *muffin-tin* e intersticial, respectivamente, não satisfazem às condições de contorno sob as bordas das esferas. As funções de onda devem ser contínuas tanto em valor quanto em suas derivadas. Parte desta exigência pode ser resolvida especificando os coeficientes A_{lm} em (3.71) numa forma particular. A partir da Figura 6, ver-se que o raio vetor pode ser escrito como a soma $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}$. Substituindo-se este valor na parte exponencial da solução em ondas planas, $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}'}$, pode-se expandir a exponencial em \vec{r}' como um produto de harmônicos esféricos pela função de Bessel j_l [41]:

$$e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}'} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{G}|\vec{r}') Y_{lm}(\vec{r}') Y_{lm}^*(\theta_{\vec{k}+\vec{G}}, \phi_{\vec{k}+\vec{G}}). \quad (3.74)$$

Avaliando-se esta expressão na superfície de uma esfera de raio \vec{R}_{MT} e exigindo que as duas funções devem ser contínuas na superfície desta esfera, obtém-se:

$$A_{lm}(\vec{k}+\vec{G}) = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_{MT}, E_l)} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{R}} j_l(|\vec{k}+\vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{k}+\vec{G}}, \phi_{\vec{k}+\vec{G}}). \quad (3.75)$$

Escritos desta forma, os coeficientes $A_{lm}(\vec{k}+\vec{G})$ combinam em cada superfície esférica os orbitais *muffin-tin* com cada componente \vec{G} das ondas planas [41].

As funções APW escritas na forma (3.75) ainda possuem derivadas descontínuas sobre as esferas. Isto leva à resolução de um problema variacional não linear para cada valor esperado de energia E_l que exige alto custo computacional [43]. Outro impasse é o fato de $u_l(R_{MT}, E_l)$ aparecer no denominador da equação (3.75). Em geral, existem valores de energias E_l para os quais $u_l(R_{MT}, E_l)$ são nulos na borda das esferas e, por conseguinte para estas energias as ondas planas e as funções atômicas se tornam desacopladas [43].

Para corrigir a dependência não linear das funções $u_l(\vec{r}', E_l)$ com a energia E_l Andersen [39] formulou o método LAPW, cujas funções de base são contínuas tanto em valor quanto em suas derivadas nas regiões *muffin-tin* e intersticial. Esta continuidade é adquirida adicionando-se às funções $u_l(\vec{r}', E_l)$ liberdade variacional. Para isto expande-se em série de Taylor a função $u_l(\vec{r}', E_l)$ a partir de um valor calculado para alguma energia E_l :

$$u_l(\vec{r}', \varepsilon) \approx u_l(\vec{r}', E_l) + \dot{u}_l(\vec{r}', E_l). \quad (3.76)$$

Neste caso, o termo $\dot{u}_l(\vec{r}', E_l)$ satisfaz à equação:

$$\left[-\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(\vec{r}') - E_l \right] \vec{r}' \dot{u}_l(\vec{r}') = u_l(\vec{r}'). \quad (3.77)$$

A energia E_l é escolhida de forma que esteja próxima ao centro da banda de caráter orbital l .

Em resumo, pode-se escrever as funções de onda em termos do método LAPW como:

$$\varphi_{\vec{G}}^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{Intersticial} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) u_l(\vec{r}', E_l) + B_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \dot{u}_l(\vec{r}', E_l) \right] Y_{lm}(\hat{r}) & \text{Muffin - Tin} \end{cases} \quad (3.78)$$

Os coeficientes $A_{lm}(\vec{k} + \vec{G})$ e $B_{lm}(\vec{k} + \vec{G})$ são determinados impondo a condição de que a função de onda deve ser contínua em valor e em suas derivadas sobre o contorno das esferas.

3.8 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

O problema de elétrons em um sólido deve ser tratado do ponto de vista dum problema de muitos corpos. O hamiltoniano completo do sólido contém tanto o potencial que descreve a interação de elétrons com os núcleos, quanto o potencial devido às interações elétron – elétron. Na aproximação do elétron independente, estas interações são aproximadas por um potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$. O fato de que os íons em um cristal estão dispostos num arranjo periódico regular, implica numa periodicidade espacial do potencial $V_{eff}(\vec{r})$ com respeito a translações envolvendo vetores de uma das 14 redes de Bravais $\vec{R} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i$. Nas equações de Kohn – Sham isto significa que:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (3.79)$$

Então, trabalha-se com equações de Schrödinger de um elétron, cuja a forma é:

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi = \varepsilon \psi. \quad (3.80)$$

De acordo com o teorema de Bloch, os autoestados ψ do Hamiltoniano H , (solução da equação de Kohn – Sham) obedecem a seguinte condição:

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] u_k(\vec{r}), \quad (3.81)$$

em que \vec{k} denota um vetor da primeira zona de Brillouin e $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$ uma função que possui a mesma periodicidade da rede. Pode ser mostrado que a função de onda ψ_k pode ser escrita como segue:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \psi_k(\vec{r}), \quad (3.82)$$

tal que a densidade de probabilidade segue a seguinte igualdade $|\psi_k(\vec{r})|^2 = |\psi_k(\vec{r} + \vec{R})|^2$. A periodicidade da função $u_k(\vec{r})$ sugere que ela possa ser expandida em termos de um conjunto especial de ondas planas,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}], \quad (3.83)$$

cujas soma é sobre todos os vetores da rede recíproca definidos por $\vec{G} = \sum_{j=1}^3 m_j \vec{b}_j$ para valores inteiros de m_j e com a propriedade de que para qualquer vetor da rede no espaço real \vec{a}_i , $\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m_j$. Combinando as equações (3.81) e (3.82), obtém-se uma forma geral para a função de onda eletrônica em um potencial periódico:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]. \quad (3.84)$$

Introduzindo-se a expressão acima na equação de Schrödinger, encontra-se:

$$\hat{H}_k u_k(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}). \quad (3.85)$$

Para cada ponto k da primeira zona de Brillouin tem-se uma equação monoelétrica [44].

Note, ainda, que em termos do problema de autovalor especificado em (3.85), o vetor de onda \vec{k} aparece somente como parâmetro no hamiltoniano. Isto se dá porque em um sólido \vec{k} pode ser considerada uma variável contínua e, portanto, a relação entre ε_k e \vec{k} determina uma família de funções contínuas, a partir da qual os níveis de energia são descritos. Tendo em mente que o conjunto de todas as funções de onda para dois valores de \vec{k} que diferem por um vetor \vec{G} devem ser idênticos, pode-se atribuir os índices n aos níveis de energia, de forma que, para um dado n , os autoestados e autovalores sejam funções periódicas de \vec{k} [44]:

$$\begin{aligned}\psi_{n,(k+G)} &= \psi_{nk} \\ \mathcal{E}_{n,(k+G)} &= \mathcal{E}_{nk}\end{aligned}\quad (3.86)$$

Observe-se desta expressão que para um mesmo valor de \vec{k} é possível associar diferentes valores de energia para um elétron. Daí então a necessidade de atribuirmos o índice de banda n às energias e as funções de onda de cada elétron. As informações contidas nas funções \mathcal{E}_{nk} determinam a estrutura de bandas do material. Para cada n , o conjunto de níveis eletrônicos especificados por \mathcal{E}_{nk} é chamado banda de energia [25,44].

Um conceito útil na análise de estrutura de bandas dos sólidos é o de densidade de estados (*Density of States* – DOS) como função da energia. A densidade de estados é definida como [25,26]:

$$g(\mathcal{E}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{nk}) dk. \quad (3.87)$$

Esta quantidade descreve os estados eletrônicos por unidade de volume para energias no intervalo entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. A soma é sobre todos estados com energias \mathcal{E}_{nk} definidas no intervalo $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_{nk} \leq \mathcal{E} + d\mathcal{E}$. Isto justifica o uso da função delta δ . O fator 2 leva em conta a degenerescência de *spin*.

Em muitos casos é conveniente converter a integral sobre o espaço \vec{k} em uma integral sobre a energia:

$$g(\mathcal{E}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\mathcal{E}_{nk}=\mathcal{E}} \frac{1}{|\vec{\nabla}_k \mathcal{E}_{nk}|} dS_k. \quad (3.88)$$

A equação (3.88) pode ser usada para calcular a densidade de estados sempre que a estrutura de bandas do sólido \mathcal{E}_{nk} for conhecida. As bandas de energia definidas por cada índice n (banda de valência e de condução) são funções periódicas do espaço recíproco e, em geral, suas derivadas existem. Segue daí que deve haver pontos no espaço \vec{k} para os quais $|\vec{\nabla}_k \mathcal{E}_{nk}| = 0$. Estes pontos são ditos pontos críticos e introduzem uma característica importante na função $g(\mathcal{E})$, as

chamadas singularidades de van Hove. Estas singularidades ocorrem geralmente em pontos de maior simetria na primeira zona de Brillouin [26,45,46].

3.9 Propriedades Ópticas

As propriedades físicas de sistemas sólidos, em geral, são estudadas por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A resposta à esta interação contém importantes informações sobre a estrutura microscópica e macroscópica, a partir das quais propriedades ópticas podem ser determinadas. O cálculo destas propriedades se resume em determinar as funções resposta do material.

As funções respostas são grandezas complexas, relacionadas entre si na seguinte forma [44,46,47]:

$$\begin{aligned}\chi(\omega) &= \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega) \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \\ \sigma(\omega) &= \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)\end{aligned}\tag{3.89}$$

Destas funções, a dielétrica $\varepsilon(\omega)$ é particularmente importante, uma vez que sua parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ está diretamente relacionada com a absorção óptica pelo material [48]. Além disso, o conhecimento de $\varepsilon_2(\omega)$, juntamente com sua respectiva parte real $\varepsilon_1(\omega)$, permite que todas as outras propriedades ópticas sejam obtidas através das relações de Kramers-Kronig [49].

É possível utilizar argumentos quânticos e chegar a uma expressão aproximada para a função dielétrica. Para tanto, considere o desenvolvimento a seguir. Um elétron sujeito a um campo eletromagnético tem seu momento linear modificado:

$$\vec{P} \rightarrow \vec{P} + e\vec{A}\tag{3.90}$$

de forma que o seu hamiltoniano passa a ser escrito como:

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{P} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}).\tag{3.91}$$

Nesta expressão \vec{P} é o momento do elétron, \vec{A} é o potencial vetor do campo incidente, e é a carga do elétron e $V(\vec{r})$ o potencial periódico sentido pelo elétron devido os íons da rede (potencial cristalino).

Em geral, o hamiltoniano pode ser separado em duas contribuições,

$$H = H_0 + H', \quad (3.92)$$

em que o primeiro termo descreve o hamiltoniano na ausência do campo perturbativo,

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.93)$$

enquanto o segundo, descreve o hamiltoniano da perturbação:

$$H' = \frac{e}{m} (\vec{P} \cdot \vec{A}). \quad (3.94)$$

Tomando o potencial vetor da onda incidente na forma de uma onda plana e levando em conta sua dependência espacial e temporal, é possível escrevê-lo como segue:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{e} A_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \vec{e}^* A_0^* \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]. \quad (3.95)$$

A partir da relação $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ constata-se que \vec{e} é um vetor unitário que aponta na mesma direção da polarização do campo elétrico. O primeiro termo do lado direito da equação (3.95) origina a absorção óptica pelo material [48].

A probabilidade de transição de um elétron na banda de valência, num estado ψ_v e energia $E_v(\vec{k}_v)$, passar para um estado ψ_c com energia $E_c(\vec{k}_c)$ na banda de condução, pode ser escrita como [45,46]:

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{p} \cdot \vec{A} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2. \quad (3.96)$$

Os estados dos eletrônicos num cristal são descritos por funções de Bloch [48]:

$$\begin{aligned}\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) &= \exp[i(\vec{k}_v \cdot \vec{r} - E_v t / \hbar)] u_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \\ \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) &= \exp[i(\vec{k}_c \cdot \vec{r} - E_c t / \hbar)] u_c(\vec{k}_c, \vec{r})\end{aligned}\quad (3.97)$$

cujas funções u_v e u_c possuem a mesma periodicidade da rede. Combinando as equações

(2.94), (2.95), (2.96) e a relação $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$, encontra-se:

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp[i\hbar^{-1}(E_c - E_v - \hbar\omega)t'] \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2, \quad (3.98)$$

em que E_0 é a magnitude do campo elétrico e $\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}$ o elemento de matriz projetado na mesma direção da polarização do campo elétrico:

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} = \int_V u_c^* \exp[-i(\vec{k}_c - \vec{k}) \cdot \vec{r}] \vec{e} \cdot \vec{\nabla} \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) u_v d\vec{r} \quad (3.99)$$

Note que o cálculo do elemento de matriz $\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}$ requer o conhecimento das funções u_v e u_c , as quais são obtidas dos orbitais atômicos dos átomos do material [48].

A lei de conservação do momento linear exige que a mudança no momento cristalino do elétron seja igual ao momento do fóton absorvido pelo material:

$$\hbar \vec{k}_c - \hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_v. \quad (3.100)$$

Os vetores \vec{k}_v e \vec{k}_c pertencem à primeira zona de Brillouin e denotam o vetor de onda do elétron na banda de valência e de condução, respectivamente, e \vec{k} indica o vetor de onda do fóton da radiação.

Uma vez que o vetor de onda da radiação \vec{k} representa uma fração muito pequena de um vetor da rede recíproca ($\approx 10^{-4}$), pode-se negligenciá-lo:

$$\vec{k}_v = \vec{k}_c, \quad \vec{k} \approx 0. \quad (3.101)$$

Transições eletrônicas em que o vetor de onda do elétron permanece inalterado são chamadas transições diretas entre bandas. Há outro tipo de transição denominado transições indiretas, para a qual a conservação do momento do elétron no requer à absorção ou emissão de um quantum de vibração da rede (fônon) [46,47].

Integrando a equação (3.98) em t' , encontra-se:

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \frac{\exp[i\hbar^{-1}(E_c - E_v - \hbar\omega)t] - 1}{i\hbar^{-1}(E_c - E_v - \hbar\omega)} \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2. \quad (3.102)$$

Desta expressão chega-se, então, a conhecida Regra de Ouro de *Fermi*, que determina a taxa de transição (transição por unidade de tempo) de elétrons entre a da banda de valência e a banda de condução:

$$w_{cv} = \frac{2\pi\hbar e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} t \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 g(E) \quad (3.103)$$

$$\frac{dw_{cv}}{dt} = W_{cv} = \frac{2\pi\hbar e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 g(E)$$

Nota-se, da equação em t , que a probabilidade de transição é proporcional ao tempo de atuação da perturbação.

Num sólido os elétrons não fazem transições entre dois estados discretos de Bloch. As transições ocorrem entre bandas de energias. Neste caso, a densidade de estados $g(\varepsilon)$ deve ser interpretada como uma nova quantidade, a *joint density of states* (JDOS), que determina uma densidade de pares de estados com diferença de energia $\hbar\omega$ [45]:

$$J_{cv}(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \delta[E_c - E_v - \hbar\omega] d\vec{k}. \quad (3.104)$$

Introduzindo a equação (3.104) em (3.103) obtém-se a transição total por unidade de volume e por unidade de energia para elétrons serem excitados da banda de valência para a banda de condução:

$$W_{cv} = \frac{\hbar e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta[E_c - E_v - \hbar\omega]. \quad (3.105)$$

O uso da função delta δ em (3.105) especifica o requerimento da conservação da energia e o fato de que a probabilidade de transição é diferente de zero somente se a diferença de energia entre os estados for igual à energia do fóton que causou a transição.

A perda de energia pelo campo devido à absorção é escrita como sendo a taxa de transição multiplicada pela energia de cada fóton,

$$Power\ loss = W_{cv} \hbar\omega, \quad (3.106)$$

a qual pode ser expressa em termos da parte imaginária da função dielétrica do meio $\varepsilon_2(\omega)$, notando que a taxa na diminuição da energia do feixe incidente é dada por:

$$-\frac{dI}{dt} = \frac{c}{n} \alpha I = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{n^2} \omega I, \quad (3.107)$$

em que I é a intensidade do feixe, $\alpha = \frac{2\omega k}{c}$ o coeficiente de absorção óptica e $n = \frac{c}{v}$ o índice de refração do meio. A intensidade do feixe está relacionada com o quadrado da amplitude do campo elétrico $I = \frac{n^2}{8\pi} E_0^2$ tal que:

$$-\frac{dI}{dt} = \frac{E_0^2 \omega}{8\pi} \varepsilon_2(\omega). \quad (3.108)$$

Igualando-se as equações (3.106) e (3.108), e fazendo uso da expressão (3.105), chega-se a uma expressão para a parte imaginária da função dielétrica [48,50]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (3.109)$$

Muitos materiais são opticamente anisotrópicos, tendo uma resposta óptica diferente para diferentes direções de polarização do campo elétrico. Pode-se descrever a anisotropia óptica de um material considerando que a função dielétrica está relacionada com o campo elétrico \vec{E} e a polarização \vec{P} por:

$$\vec{P}_j = 4\pi^{-1} (\varepsilon_{ij} - 1) \vec{E}_i, \quad (3.110)$$

em que $\varepsilon_{ij}(\omega)$ representa um tensor dielétrico de segunda ordem com até seis componentes independentes, $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{yz}$ e ε_{zz} .

É possível representar a parte imaginária da função dielétrica por um tensor simétrico, tomando-se uma rotação do sistema de coordenadas cartesianas, tal que x, y e z correspondam aos eixos principais característicos de cada substância. Neste caso, $\varepsilon_{ij}(\omega) = 0$ para $i \neq j$ e os elementos da diagonal principal podem ser postos numa forma matricial:

$$\varepsilon_{2ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{2xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{2yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{2zz} \end{vmatrix} \quad (3.111)$$

Reescrevendo a expressão definida em (3.109) e levando em conta todas as possíveis transições para cada ponto k da banda de valência para a banda de condução, chega-se [49,50]:

$$\varepsilon_{2ij}(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d\vec{k} \left| \langle \phi_{c\vec{k}} | \vec{e}_i \cdot \vec{\nabla} | \phi_{v\vec{k}} \rangle \langle \phi_{c\vec{k}} | \vec{e}_j \cdot \vec{\nabla} | \phi_{v\vec{k}} \rangle \right| \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \hbar\omega). \quad (3.112)$$

3.9.1 Constantes Ópticas

As funções acessíveis diretamente num experimento são a refletividade $R(\omega)$, o índice de refração $n(\omega)$ e o coeficiente de extinção $k(\omega)$. É possível mostrar que estas quantidades estão relacionadas com a função dielétrica [47,48].

A descrição teórica da propagação de campos eletromagnéticos nos sólidos é fornecida pelas equações de Maxwell clássicas. A equação de onda, cujo meio de propagação é isotrópico e não magnético é dada como:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} . \quad (3.113)$$

Esta equação tem solução igual a:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)\} , \quad (3.114)$$

para a qual ω é a frequência da luz e \vec{K} o vetor de onda, que satisfaz a relação,

$$K^2 = \tilde{\varepsilon}(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} . \quad (3.115)$$

A relação entre K e ω é denominada de relação de dispersão. A grandeza $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ define a função dielétrica complexa [47,48,51],

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) . \quad (3.116)$$

A partir de (3.115), define-se também $\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)}$ como o índice de refração do material,

$$\tilde{n} = n + i k = \sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)} , \quad (3.117)$$

cuja parte real, n , mede a velocidade de fase da onda no material e a parte imaginária a taxa que a energia da onda é absorvida pelo meio.

As expressões (3.116) e (3.117) fornecem duas relações importantes:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}, \quad (3.118)$$

em que ε_1 , ε_2 , n e k são dependentes da frequência. As quantidades n e k são chamadas de constantes ópticas do material. Das equações (3.116), (3.117) e (3.118) e levando em conta o caráter anisotrópico do meio, mostra-se que [47,49]:

$$n_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\tilde{\varepsilon}_{ii}(\omega)| + \operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.119)$$

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\tilde{\varepsilon}_{ii}(\omega)| - \operatorname{Re} \tilde{\varepsilon}_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.120)$$

Estas expressões mostram que $\tilde{\varepsilon}$ e \tilde{n} são variáveis interdependentes, tal que conhecendo-se ε_1 e ε_2 é possível calcular n e k ou vice-versa [48]. A reflexão está relacionada com as quantidades n e k por meio da equação de Beer:

$$R_{ii}(\omega) = \left| \frac{\tilde{n} + 1}{\tilde{n} - 1} \right| = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2}. \quad (3.121)$$

A partir do conhecimento de $\varepsilon_{ij}(\omega)$ a correspondente parte real pode ser obtida utilizando a relação de Kramer – Kronig [49]:

$$R_e \varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} \varepsilon_{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.122)$$

a qual diz: dada uma quantidade complexa, conhecendo-se uma de suas partes a outra poderá sempre ser determinada.

Resultados & Discussões

4. Propriedades Estruturais, Energéticas, Eletrônicas e Ópticas do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Contendo os Defeitos Cu e Ag

As aproximações e métodos matemáticos explanados nas seções anteriores são implementados em vários códigos computacionais. As propriedades estruturais (otimização das posições atômicas e dos parâmetros de rede), eletrônicas (densidade total e parcial de estados), ópticas (coeficiente de absorção) e energéticas (energia de formação dos defeitos) apresentadas neste trabalho são decorrentes de cálculos executados no programa computacional Wien2k, desenvolvido por Peter Blaha et al [52] para cálculos de propriedades cristalinas de materiais sólidos. A determinação dos estados de carga dos defeitos, bem como os átomos ligados às impurezas e as posições dos pontos críticos de ligação foi realizada por meio de cálculos baseados na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules* - QTAIM) formulada por Bader [53] e implementada no código computacional Critic2 [54,55].

4.1 Detalhes Computacionais dos Cálculos e Otimização da Estrutura

As propriedades de todos os sistemas carregados (LTB:D_{Li} , q) foram investigadas autoconsistentemente com cálculos periódicos baseados na DFT, utilizando-se o método LAPW implementado no código Wien2k. Neste método, as funções de onda eletrônicas, a densidade de carga e o potencial cristalino são expandidos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos dentro de esferas atômicas centradas em cada posição nuclear (com raio R_{MT}), e por meio de ondas planas no resto do espaço da célula (região intersticial). Uma escolha adequada para os raios das esferas atômicas dos átomos de Li, B, O, Cu e Ag foi, respectivamente, 1,61, 1,15, 1,34, 1,91 e 2,0, em unidades atômicas (u.a), e a energia de corte para a separação dos estados eletrônicos de caroço e de valência foi -6,0 Ryd. As ondas parciais foram expandidas até $l_{\text{máx}} = 10$ e o número de ondas planas na região intersticial foi limitado em $k_{\text{máx}} = 6,0/R_{\text{MT}}(\text{B})$. A densidade de carga foi obtida para o vetor da rede recíproca limitado em $G_{\text{máx}} = 12$ na expansão de Fourier. A integração do espaço k foi realizada usando uma rede de 32 (para estrutura de bandas) e 108 (para resposta óptica) pontos k na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin (IBZ). Os cálculos de todos os sistemas foram realizados tomando-se os mesmos critérios de convergência: 10^{-4} Ryd em energia e 10^{-4} Ryd/borh³ para a carga.

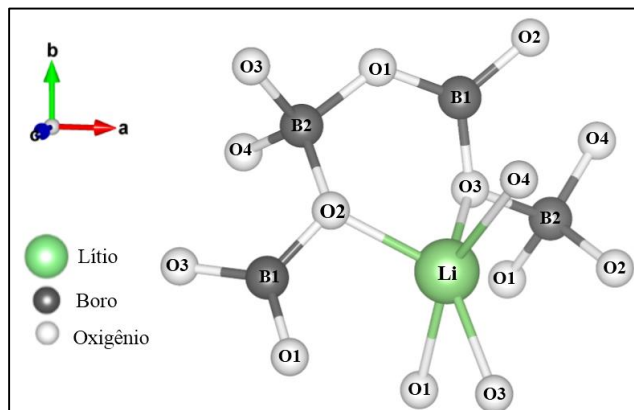
Os efeitos de troca-correlação entre os elétrons foram considerados utilizando-se um funcional e um potencial de troca-correlação. A otimização das posições atômicas e dos

parâmetros de rede de todos os sistemas foi realizada por meio da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) na parametrização proposta por Perdew et al (PBEsol) [36]. Enquanto a estrutura eletrônica, energia de formação, características das ligações e as propriedades ópticas foram calculadas usando-se o potencial semi-local de Becke-Johnson em sua versão modificada e desenvolvida por Tran e Blaha (TB – mBJ) [38].

O tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) possui uma estrutura cristalina tetragonal pertencente ao grupo espacial $I41cd$ (número 110), cujos parâmetros de rede, $a = b = 9,454 \text{ \AA}$ e $c = 10,323 \text{ \AA}$ [56], caracterizam um sistema com 104 átomos por célula unitária (ou oito fórmulas unitárias).

A estrutura básica padrão do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ é formada por um complexo de átomos de boro e oxigênio [$(\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$] que consiste em dois grupos trigonal planar idênticos $\text{B}_1 - \text{O}_3$ ($\text{B}_1 + \text{O}_1 + \text{O}_2 + \text{O}_3$) e dois grupos tetragonal planar $\text{B}_2 - \text{O}_4$ ($\text{B}_2 + \text{O}_1 + \text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{O}_4$), também idênticos. Todos os íons de lítio são cristalograficamente equivalentes e estão localizados na região intersticial do complexo. Os átomos de oxigênio formam uma configuração com quatro sítios não equivalentes [56]. A Figura 7 mostra uma representação esquemática para o referido arranjo.

Figura 7: Representação esquemática da estrutura básica padrão do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.



A presença dos defeitos de Cu ou de Ag foi simulada tendo como matriz cristalina hospedeira a célula unitária do LTB perfeito, para a qual os parâmetros de rede e as posições atômicas foram completamente otimizadas. Os resultados podem ser encontrados em nosso trabalho, na referência [57]. Nesta célula, um átomo de Cu ou de Ag substitui um átomo de Li, representando uma concentração 1/52 (aproximadamente 2%). O sistema periódico contendo o defeito (Cu ou Ag) foi então construído pela repetição desta célula unitária.

Após a presença da impureza na célula toda a simetria do cristal é removida, resultando num sistema descrito pelo grupo espacial P1. A célula unitária consiste, agora, de 52 átomos cristalograficamente inequivalentes, dos quais 1 átomo de Cu (ou Ag), 7 átomos de Li (Li1-Li7), 16 átomos de B (B1-B16) e 28 átomos de O (O1-O28).

Os cristais contendo as impurezas, LTB:D (D = Cu, Ag), foram simulados considerando-se quatro estados de carga diferentes (LTB:D_{Li}, q), (i) neutro (q = 0), quando nenhuma carga é adicionada ou removida da célula unitária, (ii) positivamente carregado (q = +1, +2), quando um ou dois elétrons são removidos da célula unitária e (iii) negativamente carregado (q = -1), simulando a adição de um elétron na célula unitária. Em todos os casos com q ≠ 0, um modelo de compensação de carga, denominado *Jellium* foi utilizado para preservar a neutralidade da célula.

As posições atômicas de cada sistema carregado foram otimizadas (ou relaxadas), com o objetivo de minimizar as tensões internas causadas pela presença das impurezas. Neste caso, as coordenadas nucleares foram movidas em direção e sentido (os parâmetros de rede foram fixados nos valores obtidos a partir da otimização da estrutura do sistema puro [57]), até que as forças residuais entre os átomos se tornassem menores que 2mRy/bohr.

Após o processo de otimização das posições atômicas, cálculos de otimização dos parâmetros de rede foram realizados, a fim de verificar se a inserção dos defeitos provoca tensões nas células, grandes o suficiente para influenciar nas propriedades físicas de interesse (como, por exemplo, a posição dos centros de defeitos no *band gap*). Neste sentido, foi determinada uma relação entre energia total $E_{Tot} = E_{Tot}(a, b, c)$ e os parâmetros de rede para a qual o sistema atinge um valor mínimo de energia. Os parâmetros de rede de equilíbrio a_0, b_0, c_0 foram extraídos a partir do ajuste polinomial da equação de estado de Birch – Murnaghan [58],

$$E_{Tot}(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (4.1)$$

para a qual E_0 e V_0 são respectivamente a energia e o volume de equilíbrio, B_0 é a compressibilidade (*bulk modulus*) do material e V o volume a ser variado.

O processo de otimização consistiu em variar o volume da célula unitária em função da energia total, num intervalo de valores percentuais de -2%, a 2% (com passos de 1%). Para cada variação percentual do volume, a razão c/a foi também variada. Os resultados estão

apresentados nas Tabelas 1 e 2, e decorrem apenas do LTB dopado com Cu (LTB:Cu). No caso do sistema contendo o íon Ag (LTB:Ag), os resultados obtidos apontam no mesmo sentido das conclusões do LTB:Cu e, por conseguinte, optou-se por não apresentá-los.

Tabela 1: Comparação entre os parâmetros de rede e o volume da célula unitária dos sistemas otimizados e não otimizados, calculados nos estados de carga $q = 0, -1, +1$.

Não - Otimizado		Otimizado		
Parâmetros de Rede		$q = 0$	$q = -1$	$q = +1$
a (Å)	9,514	9,508	9,575	9,451
b (Å)	9,514	9,508	9,575	9,451
c (Å)	10,45	10,444	10,517	10,387
Volume da Célula Unitária (Å ³)				
945,961		944,284	964,183	927,227
Variação		-0,2%	2,0%	-2,0%

De acordo com a Tabela I, as tensões causadas na rede devido aos defeitos podem ser consideradas pequenas, a ponto de influenciar de forma significativa nas propriedades físicas do sistema. Os desvios encontrados para o volume da célula unitária em relação ao sistema não otimizado foram, respectivamente, -0,2%, 2,0% e -2,0% para os estados de carga $q = 0, -1, +1$. Foram comparados também os comprimentos de ligação entre o íon de cobre e seus átomos quimicamente ligados (a estrutura local em torno do defeito ($\text{Cu}_{\text{Li}} - \text{O}$) foi determinada com base na análise de Bader, e será apresentada nas próximas seções). Os resultados otimizados estão mostrados entre parênteses na Tabela 2, ao lado dos correspondentes valores não otimizados.

Os resultados da Tabela 2 mostram que os comprimentos de ligação ficam praticamente inalterados com a otimização dos parâmetros de rede. Portanto, pode-se concluir, com base nas Tabelas 1 e 2, que a determinação das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do LTB pode ser feita sem que a otimização dos parâmetros de rede das células defeituosas seja realizada. Isso ocorre porque o Cu e o Li são íons isoeletrônicos (configuração ns^1), com raios iônicos muito semelhantes, tal que não é esperado que a substituição de um pelo outro cause distorções significativas na rede. De acordo com a Tabela Shannon [59], o raio iônico do Li^{1+} na coordenação 4 é de 0,59 bohr, enquanto que o do Cu^{1+} é de 0,57. Quando o número de coordenação é 6, os raios são 0,76 e 0,77 bohr, respectivamente. Os raios iônicos do Cu^{2+} na coordenação 4 e 6 são 0,57 e 0,73 bohr, respectivamente. Como será apresentado na

Figura 10 e na Tabela 3 do presente trabalho, o íon de Cu quando substitui o Li possui número de coordenação 4 para a maioria dos estados de cada simulados (exceto o caso $q = -1$, o qual possui coordenação 5).

Tabela 2: Comparação entre os comprimentos de ligação do átomo de cobre e seus oxigênios ($\text{Cu}_{\text{Li}} - \text{O}$), para os sistemas otimizados (entre parêntese) e não otimizados, calculados para os estados de carga $q = 0, -1, +1$.

Comprimento de Ligação (Å)								
$q = 0$			$q = -1$			$q = +1$		
Cu - O21	2,52	(2,52)	Cu - O21	3,11	(3,13)	Cu - O25	2,69	(2,67)
Cu - O10	2,16	(2,16)	Cu - O11	2,89	(2,91)	Cu - O4	2,13	(2,11)
Cu - O23	2,00	(2,00)	Cu - O10	2,39	(2,40)	Cu - O21	1,97	(1,95)
Cu - O25	1,93	(1,93)	Cu - B7	2,05	(2,06)	Cu - O23	1,92	(1,90)
			Cu - O25	1,92	(1,93)			

As dimensões da célula unitária dos sistemas carregados devem ser grandes o suficiente para assegurar que a interação entre um defeito e sua respectiva imagem nas células vizinhas seja pequena. A magnitude da interação defeito-defeito foi avaliada usando o primeiro termo da correção de Makov-Payne para a energia de cristais iônicos [60],

$$E_{\text{Corr}}^{\text{MP}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q^2\alpha}{2L}, \quad (4.2)$$

para a qual, q é a carga adicionada ou removida da célula, $\alpha = 2$ expressa a constante de Madelung de uma rede tetragonal [61], $L = 10,45 \text{ Å}$ é a distância defeito-defeito e $\epsilon_r \approx 75$ denota a constante dielétrica estática para o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ puro [62]. O resultado encontrado a partir destas quantidades foi $E_{\text{Corr}}^{\text{MP}} = \pm 18 \text{ meV}$ para $q = \pm e$. Tendo em mente que a magnitude do *band gap* do LTB puro é de 9,2 eV [57], pode ser concluído que os efeitos da interação eletrostática entre os defeitos nas células é pequena, não causando, portanto, erros significativos nos cálculos da energia total e na posição da banda dentro do *gap*.

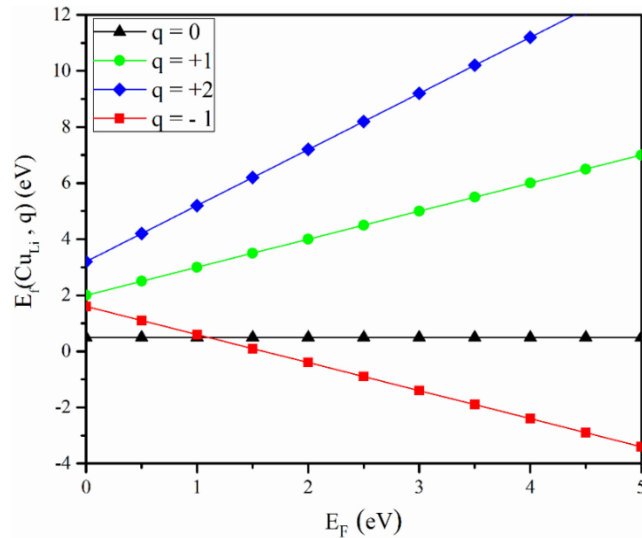
4.2 Energias de Formação dos Defeitos

A fim de analisar a estabilidade dos defeitos carregados e prever qual deles é mais energeticamente estável, foram calculadas suas energias de formação (E_f), ou seja, a energia necessária para incorporar o defeito ($D = \text{Cu}, \text{Ag}$) na célula. A energia de formação das impurezas Cu_{Li} e Ag_{Li} foram calculadas a partir da seguinte equação [63]:

$$E_f(D, q) = E(D, q) - E(\text{LTB}) + \mu_{\text{Li}} - \mu_D + q(E_{\text{VBmáx}} + E_F + \Delta V^{(q)}), \quad (4.3)$$

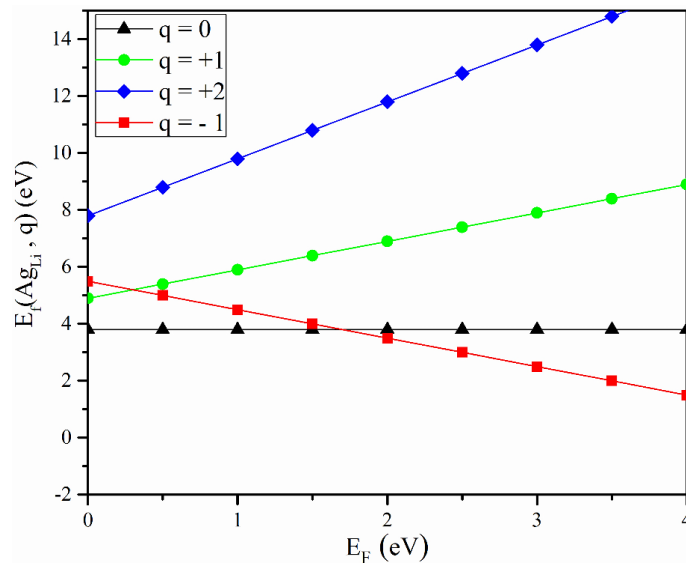
em que, $E(D, q)$ é a energia total da célula contendo o defeito e $E(\text{LTB})$ a energia total da célula unitária do sistema puro. As quantidades μ_D e μ_{Li} são respectivamente os potenciais químicos do átomo adicionado (Cu ou Ag) e do átomo removido (Li) do sistema puro. Os valores dos potenciais químicos são estimados a partir de seus limites superiores, calculando-se a energia total por átomo da estrutura cristalina BCC (*Body Centered Cubic*) (Li) e FCC (*Face Centered Cubic*) (Cu/Ag). O q representa o estado de carga das células defeituosas simuladas (-1, 0, +1, +2), $E_{\text{VBmáx}}$ o máximo da banda de valência do LTB sem defeito e E_F a energia de Fermi calculada em relação ao máximo da banda de valência, $E_{\text{VBmáx}}$. O termo $\Delta V^{(q)}$ é denominado alinhamento do potencial eletrostático da célula, cuja função é fornecer um nível de referência equivalente para $E_{\text{VBmáx}}$ em cada sistema simulado. Seu cálculo foi dado conforme procedimento da referência [64]. Os resultados estão ilustrados na Figuras 8 (Cu_{Li}) e na Figura 9 (Ag_{Li}).

Figura 8: Energias de formação do defeito Cu_{Li} calculada em função do nível de Fermi.



Considerando o sistema contendo o defeito de Cu, a Figura 8 mostra que a energia de formação (E_f) do defeito para sistema neutro ($q = 0$) é 0,5 eV, enquanto para os sistemas carregados as E_f são: $1,6 - E_F$ ($q = -1$), $2,0 + E_F$ ($q = +1$) e $3,3 + 2E_F$ ($q = +2$). Pode-se concluir, portanto, que o defeito neutro é o mais estável para energias de Fermi (E_F) variando de 0 a 1,2 eV. Quando a E_F excede 1,2 eV, o estado de carga mais favorável se torna $q = -1$. Então, o defeito Cu_{Li} que captura um elétron é energeticamente muito provável de ser formado. Os sistemas carregados ($q = +1, +2$), embora tenham energias ligeiramente mais altas, ainda podem ser facilmente criados pela irradiação da matriz cristalina ou por outro tipo de excitação energética.

Figura 9: Energias de formação do defeito Ag_{Li} determinada em função da energia de Fermi.



Como pode ser visto a partir da Figura 9, a E_f para o defeito de Ag é menor para o sistema neutro ($q = 0$), 3,8 eV. No caso dos sistemas carregados, as energias de formação foram: 5,5 eV $-E_F$ ($q = -1$), 4,9 eV $+E_F$ ($q = +1$) e 7,8 eV $+2E_F$ ($q = +2$). Portanto, é possível dizer que o defeito neutro ($q = 0$) é o mais estável para energias de Fermi abaixo de 1,7 eV. Quando E_F ultrapassa 1,7 eV, o estado de carga mais favorável muda de $q = 0$ para $q = -1$ e, então, o defeito substitucional Ag_{Li} que captura um elétron se torna muito provável de ser formado. Note ainda que os sistemas positivamente carregados ($q = +1, +2$) possuem maiores energias de formação, mas podem ser criados durante o processo de irradiação do cristal ou por outro tipo de excitação energética.

4.3 Análises das Ligações Químicas e Estrutura Local dos Defeitos

De acordo a presente abordagem computacional, quando elétrons são adicionados ou removidos da célula unitária (com o objetivo de simular defeitos carregados), não se pode afirmar, a priori, de onde eles estão sendo retirados ou onde estão sendo inseridos. Sua localização é determinada conforme a solução das equações de Kohn-Sham, que fornece a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do cristal. Nesse contexto, uma abordagem topológica baseada na teoria de Bader pode ser útil para o entendimento dessa questão.

A teoria quântica de átomos em moléculas desenvolvida por Bader (*Quantum Theory of Atoms in Molecules* - QTAIM) [53] permite que conceitos químicos (características das ligações químicas, por exemplo) sejam analisados mapeando-se a distribuição da densidade de carga, $\rho(\vec{r})$. Tipicamente, a topologia de $\rho(\vec{r})$ é analisada em termos de um conjunto especial de pontos, denominados pontos críticos $\{\vec{r}_c\}$, os quais são definidos como pontos do espaço onde o gradiente da densidade eletrônica se anula, $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_c)=0$. Os valores de $\rho(\vec{r}_c)$ e a correspondente matriz Hessiana e o Laplaciano calculados em \vec{r}_c são úteis para avaliar a existência e a natureza da ligação química entre dois átomos. Ao se conectar pontos críticos por meio de linhas de fluxo do gradiente é possível determinar superfícies que obedecem à condição de fluxo zero da densidade, e definir o volume (Ω) que cada átomo individual ocupa no cristal. Estes volumes recebem o nome de bacias atômicas.

Dentro do conjunto de todos os pontos críticos, os denominados pontos críticos de ligação (*bond critical points* – bcp) são de grande importância. Primeiro, por que sua ocorrência entre quaisquer dois átomos significa que eles estão quimicamente ligados e, segundo, por que a densidade eletrônica calculada num bcp dá informação quanto à natureza química da ligação. Neste sentido, segue que alto valor da densidade eletrônica num bcp caracteriza ligações de natureza covalente enquanto que baixo, de natureza iônica. Outra grandeza importante é a integração numérica da carga q contida em cada bacia atômica Ω , $q(\Omega)$ (denominada carga efetiva de Bader), cujo valor fornece informação sobre o estado de oxidação dos átomos do composto.

Com base na densidade eletrônica dos sistemas LTB:D_{Li}, q ($D = \text{Cu, Ag}$) fornecida pelos cálculos DFT, foi aplicada a teoria quântica de átomos em moléculas para estudar as ligações interatômicas entre os defeitos (Cu ou Ag) e suas vizinhanças, bem como determinar as cargas efetivas de Bader $q(\Omega)$ contidas em suas bacias atômicas. Todos os estados de carga

foram considerados. Os resultados das características das ligações Cu_{Li} – O estão dispostos na Tabela 3, enquanto as características das ligações Ag_{Li} – O estão presentes na Tabela 4.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, o íon de Cu_{Li} está quimicamente ligado a 4 íons de O para o sistema LTB: Cu_{Li} nos estados de carga q = 0, +1, +2. Quando o estado de carga simulado é q = -1, o defeito Cu_{Li} está ligado a 5 átomos vizinhos, sendo 4 oxigênios e 1 boro.

Tabela 3: Características da densidade eletrônica no ponto crítico, $\rho_b(e/\text{\AA}^3)$, calculada em função do comprimento de ligação (\AA) entre o defeito de Cu_{Li} e seus ligantes, para os sistemas diferentemente carregados.

q = 0			q = -1			q = +1			q = +2		
Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$	
Cu-O21	2,52	0,021	Cu-O21	3,11	0,006	Cu-O25	2,69	0,013	Cu-O23	2,07	0,061
Cu-O10	2,16	0,049	Cu-O11	2,89	0,018	Cu-O4	2,13	0,051	Cu-O25	2,06	0,063
Cu-O23	2,00	0,069	Cu-O10	2,39	0,028	Cu-O21	1,97	0,076	Cu-O21	2,01	0,071
Cu-O25	1,93	0,082	Cu-B7	2,05	0,094	Cu-O23	1,92	0,084	Cu-O10	1,93	0,086
			Cu-O25	1,92	0,086						

Os dados apresentados na Tabela 4 mostram a análise das ligações interatômicas entre o defeito Ag_{Li} contido nas células carregadas e suas vizinhanças. Como pode ser visto, para os casos q = 0 e q = +2, o íon de Ag_{Li} está quimicamente ligado a 5 átomos de oxigênio, enquanto nos casos q = -1 e q = +1, os resultados indicam que o defeito Ag_{Li} possui 6 átomos vizinhos ligantes (5 oxigênios e 1 boro, no caso q = -1).

Tabela 4: Densidade eletrônica no ponto crítico, $\rho_b(e/\text{\AA}^3)$, calculada em função do comprimento de ligação (\AA) entre o defeito de Ag_{Li} e seus ligantes, para os sistemas diferentemente carregados.

q = 0			q = -1			q = +1			q = +2		
Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$		Comp. de ligação (\AA)	$\rho_b (e/\text{\AA}^3)$	
Ag-O11	2,789	0,016	Ag-O4	2,924	0,015	Ag-O11	2,707	0,019	Ag-O4	2,432	0,034
Ag-O4	2,668	0,019	Ag-O21	2,617	0,025	Ag-O25	2,431	0,038	Ag-O23	2,298	0,051
Ag-O21	2,377	0,042	Ag-O10	2,545	0,026	Ag-O4	2,368	0,041	Ag-O25	2,269	0,059
Ag-O10	2,321	0,047	Ag-O23	2,404	0,041	Ag-O10	2,316	0,048	Ag-O21	2,173	0,071
Ag-O23	2,289	0,051	Ag-B3	2,467	0,061	Ag-O21	2,155	0,074	Ag-O10	2,141	0,075
			Ag-O25	2,266	0,054	Ag-O23	2,151	0,074			

Como esperado, os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 mostram que a densidade eletrônica nos bcp's (ρ_b) diminui com o aumento do comprimento das ligações. Isso pode ser verificado, tanto quando se compara os resultados de cada sistema carregado separadamente,

quanto quando se analisa os dados entre todos os sistemas com cargas diferentes. Como exemplo podem ser analisadas as ligações Cu – O10 e Cu – O21 na Tabela 3 e as ligações entre Ag – O4 e entre Ag – O21 na Tabela 4 (as quais estão presentes em todos os sistemas diferentemente carregados). Além disso, ao se comparar os comprimentos das ligações entre o íon de Ag_{Li} e seus átomos ligados (Tabela 4) com as ligações entre o íon de Cu_{Li} e suas vizinhanças (Tabela 3), observa-se que, em geral, os comprimentos das ligações Ag_{Li} – O são maiores do que no caso das ligações Cu_{Li} – O, implicando, dessa forma, num maior grau de iônica das ligações Ag_{Li} – O do que no caso das ligações entre Cu_{Li} e seus átomos circundantes.

Outro fato interessante é que a densidade de carga no ponto crítico (ρ_b) muda em função do estado de carga do sistema, indicando que o grau de covalência ou iônica das ligações (Cu_{Li} – O e Ag_{Li} – O) está relacionado ao estado de carga do defeito. Esta afirmativa pode ser constatada observando-se novamente as ligações Cu_{Li} – O (Tabela 3) ou Ag_{Li} – O (Tabela 4), e notando que conforme o estado de carga aumenta de $q = -1$ para $q = +2$, a densidade de carga no ponto crítico ρ_b também aumenta.

Embora a covalência entre as ligações Cu_{Li} – O e Ag_{Li} – O aumente com o estado de carga do sistema, em geral, os baixos valores de ρ_b ilustrados nas Tabelas 3 e 4 indicam ligações predominantemente iônicas (exceto no caso das ligações Cu_{Li} – B7 e Ag_{Li} – B3 presentes nos casos $q = -1$). Este fato está de acordo com a natureza da ligação que predomina entre o íon de Li e sua vizinhança no sistema puro [65].

Como uma consequência direta dos resultados ilustrados na Tabela 3 e na Tabela 4, a estrutura local em torno de cada um dos defeitos (Cu_{Li} e Ag_{Li}) pode ser definida de maneira bem fundamentada. Os resultados podem ser visualizados a partir da Figura 10 (Cu_{Li}) e da Figura 11 (Ag_{Li}).

Figura 10: Estrutura local em torno do defeito de Cu_{Li} definida com base na análise de ligação de Bader para quatro estados de cargas diferentes.

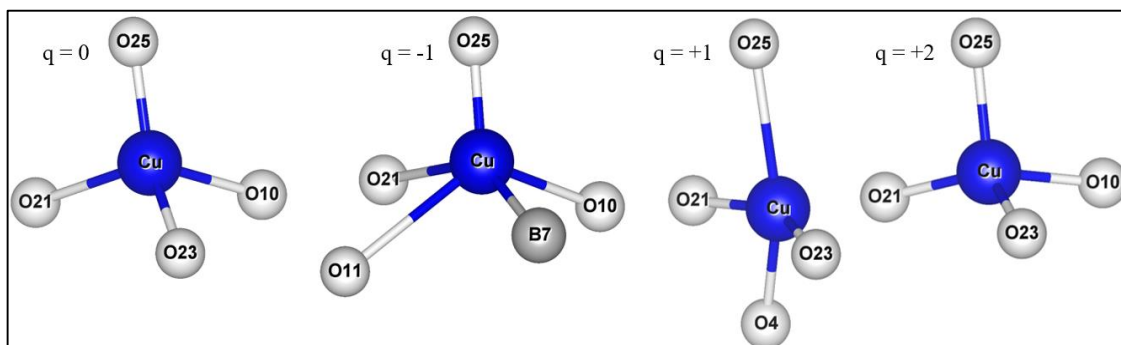
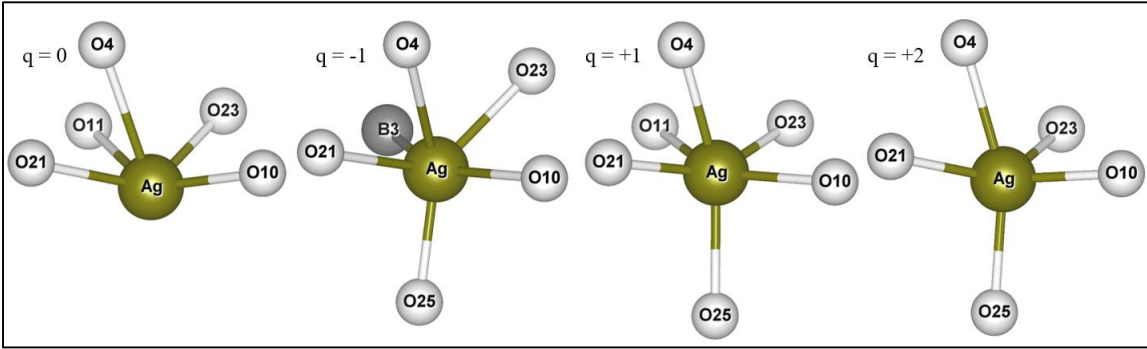


Figura 11: Estrutura local por volta do defeito de Ag_{Li} , definida a partir da análise de ligação de Bader para os diferentes estados de carga simulados.



Os dados ilustrados na Tabela 5 e na Tabela 6, juntamente com os arranjos apresentados nas Figuras 10 e 11, demonstram que a estrutura em torno de cada impureza depende fortemente do estado de carga do sistema. Considerando os dados da Tabela 5 (defeito de Cu), pode ser percebido que o defeito sofre grande deslocamento a partir da posição substitucional do Li para o sistema nos estados de carga $q = 0$ e $q = -1$. No caso $q = +2$, o deslocamento é muito menor do que para os estados de carga $q = 0$, -1 , enquanto para o estado $q = +1$ é praticamente imperceptível. Em todos os casos, o deslocamento a partir do sítio substitucional ocorre no plano definido pelos parâmetros de rede **a-b** do cristal, uma vez que as coordenadas fracionárias *c/z* do Cu permanecem quase inalteradas.

Tabela 5: Coordenadas atômicas fracionárias do Cu e de todos os átomos vizinhos com os quais está ligado, calculadas em quatro estados de carga diferentes. Posições atômicas do Li no LTB puro $x/a = 0,1575$, $y/b = 0,1726$ e $z/c = 0,8417$.

q = 0				q = -1				q = +1				q = +2			
Coordenadas Atômicas															
	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Cu	0,106	0,091	0,865	Cu	0,079	0,043	0,857	Cu	0,139	0,172	0,836	Cu	0,134	0,139	0,876
O21	0,558	0,842	0,426	O21	0,558	0,856	0,44	O25	0,002	0,002	0,999	O23	0,148	0,059	0,692
O10	0,827	0,565	0,409	O11	0,939	0,174	0,642	O4	0,717	0,865	0,261	O25	0,011	0,016	0,994
O23	0,156	0,061	0,681	O10	0,825	0,565	0,401	O21	0,561	0,837	0,426	O21	0,559	0,83	0,419
O25	0,999	0,008	0,003	B7	0,157	0,922	0,711	O23	0,154	0,058	0,685	O10	0,821	0,567	0,407
				O25	0,994	0,001	0,019								

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram que após o relaxamento das posições nucleares, o defeito substitucional Ag_{Li} se desloca consideravelmente a partir das coordenadas atômicas do Li. Isto fica mais evidente nos casos $q = 0$ e $q = -1$. Para os estados de carga $q = +1$ e $q = +2$, o deslocamento já não é tão aparente quanto nos referidos casos anteriores. Um

fato importante é que para os estados $q = 0$ e $q = -1$, o deslocamento a partir do sítio substitucional ocorre no plano definido pelos parâmetros de rede **a-b**, enquanto nos casos $q = +1$, $+2$ o deslocamento ocorre preferencialmente no sentido definido pelo eixo *a* do cristal (as respectivas coordenadas *y/b* ficam quase inalteradas). Em todos os estados de carga, as coordenadas fracionárias *c/z* do íon de Ag permanecem praticamente as mesmas.

Tabela 6: Coordenadas atômicas fracionárias do íon Ag e de todos os átomos vizinhos com os quais está quimicamente ligado, em função dos estados de carga do sistema. A posição atômica do Li no LTB puro é dada pelas coordenadas $x/a = 0,1575$, $y/b = 0,1726$ e $z/c = 0,8417$.

q = 0				q = -1				q = +1				q = +2					
Coordenadas Atômicas																	
x/a		y/b		z/c		x/a		y/b		z/c		x/a		y/b		z/c	
Ag	0,107	0,132	0,862	Ag	0,066	0,111	0,844	Ag	0,118	0,162	0,851	Ag	0,135	0,155	0,876		
O11	0,937	0,173	0,647	O4	0,718	0,869	0,279	O11	0,935	0,173	0,653	O4	0,717	0,866	0,268		
O4	0,714	0,871	0,269	O21	0,558	0,606	0,451	O25	0,998	0,006	0,999	O23	0,159	0,053	0,678		
O21	0,555	0,861	0,441	O10	0,833	0,557	0,411	O4	0,715	0,871	0,265	O25	0,004	0,011	0,998		
O10	0,833	0,557	0,411	O23	0,171	0,051	0,642	O10	0,829	0,558	0,411	O21	0,554	0,858	0,438		
O23	0,167	0,052	0,663	O25	0,989	0,001	0,023	O23	0,159	0,051	0,676	O10	0,834	0,556	0,409		
				B3	0,856	0,082	0,708	O21	0,557	0,857	0,439						

Além da análise das características das ligações químicas, foram determinadas as cargas efetivas de Bader. De acordo com a QTAIM, as cargas contidas dentro de cada bacia atômica fornecem valiosa informação sobre o estado de oxidação dos átomos constituintes do material. Aqui, as cargas efetivas de Bader foram obtidas, tanto para o íon de Cu quanto para o íon de Ag contidos na matriz cristalina do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Todos os estados de carga dos sistemas foram estudados. Os resultados estão resumidos nas Tabelas 7 e 8 a seguir.

Tabela 7: Cargas efetivas de Bader para o efeito de Cu_{Li} , calculadas em função dos estados de carga dos sistemas.

$(\text{Cu}_{\text{Li}}, q)$	Cargas de Bader $q(\Omega)$
$q = 0$	0,96
$q = +1$	1,64
$q = +2$	1,74
$q = -1$	0,50

Os resultados da Tabela 7 fornecem uma indicação sobre a localização dos elétrons adicionados ou removidos dos sistemas. Como pode ser observado, o caso $q = 0$ indica que no

sistema neutro o íon de Cu se encontra praticamente no estado de oxidação 1+, com uma configuração eletrônica de valência $3d^{10}$ (já que a carga em falta na bacia atômica do Cu é 0,96). A razão disto decorre do caráter deslocalizado do elétron no orbital 4s do Cu. Quando 1 elétron é removido do sistema (caso $q = +1$), a maior parte da carga é retirada da impureza de Cu. Isto pode ser verificado notando que a quantidade de elétrons que agora falta na bacia do Cu (1,64 elétrons) é 0,68 maior do no caso $q = 0$ (0,96 elétrons). Isto, juntamente com as conclusões sobre o caso $q = 0$, sugere que o Cu exibe estado de oxidação de, aproximadamente, 2+, tal que sua subcamada 3d não está mais completamente preenchida (configuração $3d^9$, aproximadamente), implicando num possível surgimento de momentos magnéticos permanentes no átomo. Ao se remover 2 elétrons do sistema (caso $q = +2$), apenas 0,1 elétrons são removidos do defeito. Portanto, nenhuma mudança significativa no estado de oxidação do Cu é esperada, de modo que sua configuração eletrônica deve ser semelhante à configuração do Cu no caso $q = +1$.

Tabela 8: Cargas efetivas de Bader para a impureza de Ag_{Li} , determinadas em função dos estados de carga da célula unitária do LTB: Ag_{Li} .

(Ag_{Li}, q)	Cargas de Bader $q(\Omega)$
$q = 0$	0,89
$q = +1$	1,4
$q = +2$	1,4
$q = -1$	0,54

Quando 1 elétron é adicionado ao sistema, basicamente metade deste elétron entra na bacia atômica do defeito (cuja configuração eletrônica é $3d^{10}4s^0$, de acordo com as conclusões do caso $q = 0$). Isto pode ser verificado comparando a quantidade de carga a menos nos casos $q = 0$ (0,96) e $q = -1$ (0,5). Portanto, o caso $q = -1$ é o que melhor representa o defeito num estado de carga neutro, com uma configuração eletrônica dada pela distribuição $3d^{10}4s^1$.

A análise das cargas efetivas de Bader calculadas para o íon de Ag seguem, de modo geral, as mesmas conclusões obtidas para o íon de Cu (Tabela 7). De acordo com os dados da Tabela 8, para o sistema neutro ($q = 0$), isto é, quando nenhum elétron foi adicionado ou removido da célula unitária, os resultados indicam que o defeito (Ag) se encontra praticamente no estado de carga 1+. Neste caso, a carga a menos na bacia atômica da Ag é de 0,89 elétrons, tal que o defeito assume uma configuração eletrônica $4d^{10}$. Semelhante ao caso do Cu, isto pode ser atribuído ao caráter deslocalizado da função de onda do elétron 5s da Ag. Quando a carga

do sistema aumenta de $q = 0$ para $q = +1$ pela remoção de 1 elétron, aproximadamente metade da carga removida (0,51 elétrons) é retirada do defeito. Agora, existem 1,4 elétrons a menos na bacia atômica do íon de Ag (0,51 a mais do que no caso $q = 0$). Pode-se dizer, neste caso, que o estado de oxidação do defeito se aproxima de $2+$ e, por conseguinte, o orbital 4d não está mais completamente preenchido, se aproximando de uma configuração $4d^9$. Este fato implica numa possível criação de momentos magnéticos no átomo de Ag e, consequentemente, no surgimento de algum tipo de ordenamento magnético no material.

Quando 2 elétrons são retirados do sistema (passando do estado $q = +1$ para $q = +2$), nenhuma quantidade de carga é removida da bacia atômica do defeito (uma vez que a carga em falta na bacia atômica da Ag continua sendo 1,4 elétrons). Então, não são esperadas mudanças no estado de oxidação da Ag, e sua configuração eletrônica deve permanecer a mesma que tinha no estado de carga $q = +1$. Ao se adicionar 1 elétron a partir do sistema neutro (para o qual a configuração eletrônica é $3d^{10}4s^0$), aproximadamente metade deste elétron é inserido no defeito. Assim como no caso do Cu, isto pode ser observado comparando a quantidade de carga que falta para o caso $q = 0$ (0,89) com a carga em $q = -1$ (0,54). Desta forma, o estado de carga do sistema $q = -1$, também é o que melhor representa o defeito num estado de carga neutro, cuja distribuição eletrônica assume basicamente a mesma configuração $3d^{10}4s^1$ do íon de Ag livre.

Com base nas conclusões extraídas da análise dos resultados apresentados na Tabela 7 (para o íon de Cu_{Li}) e na Tabela 8 (para o íon de Ag_{Li}) é possível entender as mudanças nas características das ligações observadas nas Tabelas 3 e 4, bem como os dados estruturais apresentados nas Tabelas 4 e 5.

No estado de carga neutro ($q = 0$), tanto o íon de Cu quanto o íon de Ag exibem uma configuração eletrônica esfericamente simétrica, com 10 elétrons preenchendo completamente o orbital d ($3d^{10}$). Nos referidos casos, suas ligações com os oxigênios vizinhos são essencialmente iônicas (interação de camada fechada). Para os casos $q = +1, +2$, os dados mostram que os orbitais d dos defeitos não estão completamente preenchidos, sua forma não é mais esfericamente simétrica e, portanto, ligações de natureza covalente se tornam possíveis. Este fato explica o porquê de as ligações Cu – O e Ag – O se tornarem mais covalentes à medida que o estado de carga do sistema aumenta. No caso $q = -1$, as subcamadas d dos átomos Cu e Ag estão novamente completamente preenchidas e, consequentemente, esfericamente simétricas. Uma quantidade adicional de carga negativa deve ser acomodada dentro dos respectivos orbitais 4s dos íons Cu e 5s da Ag. Neste caso, o elétron adicional deve repelir ainda mais os oxigênios vizinhos, aumentando a natureza iônica das ligações.

Quanto a análise das Tabelas 4 e 5, os dados referentes aos estados de carga $q = 0$, $+1$ e $q = -1$ mostram que a estrutura local ao redor de cada defeito é muito diferente, pois a carga adicional (ou ausente) está concentrada dentro das bacias atômicas dos íons Cu e Ag, alterando significativamente a natureza das ligações entre os defeitos e suas vizinhanças (Cu – O e Ag – O). Os sistemas simulados nos estados $q = +1$ e $q = +2$ são caracterizados por terem praticamente a mesma quantidade de carga dentro da bacia atômica do Cu e exatamente a mesma carga no caso do íon de Ag. Este fato sugere que as estruturas locais em torno das impurezas deveriam diferir muito pouco no caso do Cu e serem iguais no caso da Ag. Como pode ser verificado a partir das Figuras 10 e 11, isso não acontece. De fato, a análise das cargas efetivas de Bader (Tabelas 7 e 8) mostra que o elétron ausente é retirado das vizinhanças dos defeitos, ou seja, das bacias atômicas dos oxigênios circundantes, fato que também influencia no caráter das ligações (Cu – O e Ag_{Li} – O), resultando, portanto, em diferentes estruturas locais em torno dos defeitos. Outro fato importante ocorre quando se compara as estruturas locais em torno do íon de Cu (Figura 10) com as estruturas por volta do íon de Ag (Figura 11). As estruturas são consideravelmente distintas em todos os estados de carga. Em ambos os casos, tanto o número de ligantes por estado de carga são diferentes, quanto a forma como estes átomos ligantes estão dispostos em torno de cada defeito.

5. Estrutura Eletrônica dos sistemas LTB:D_{Li}, q (D = Cu, Ag)

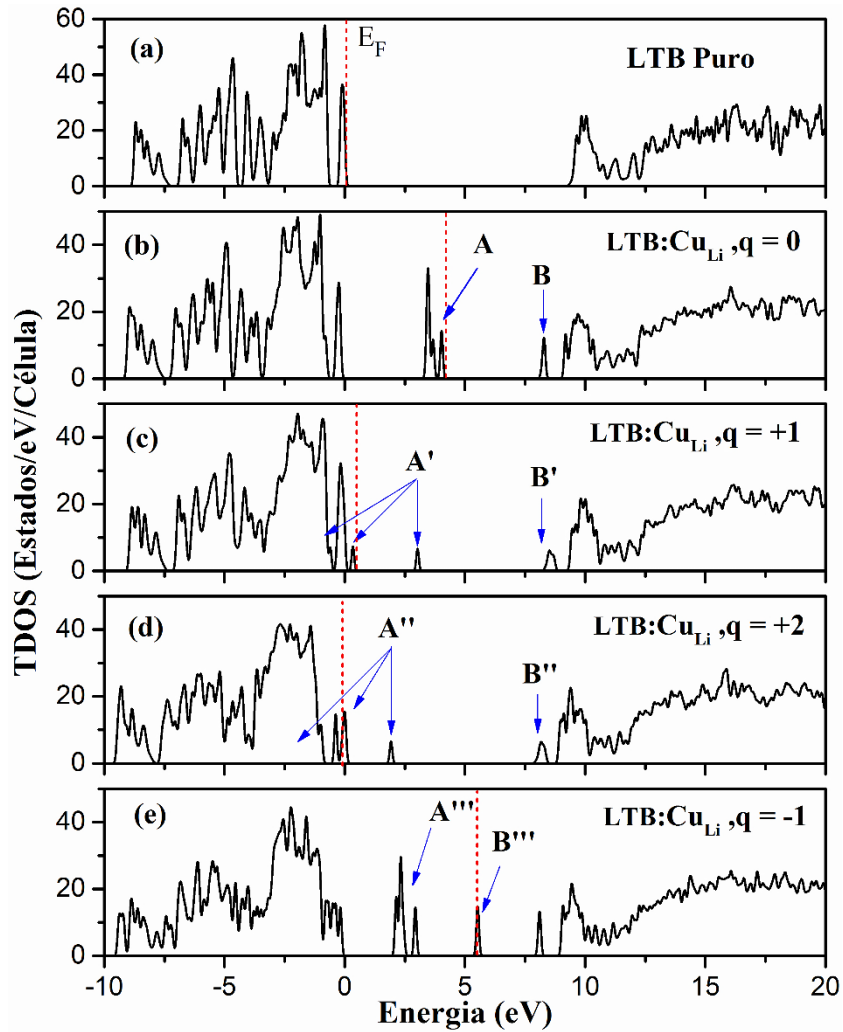
Nesta seção será apresentada a estrutura eletrônica do tetraborato de lítio contendo os íons de metais de transição Cu ou Ag. Os referidos sistemas foram estudados sob o ponto de vista de quatro estados de carga diferentes ($q = -1, 0, +1, +2$).

A estrutura eletrônica do Li₂B₄O₇ puro é caracterizada por um *gap* de 9,2 eV, e as transições entre a banda de valência e condução são indiretas [57]. O caráter orbital do topo da banda de valência é predominantemente formado por estados p dos oxigênios, enquanto o fundo da banda de condução consiste principalmente dos estados p do boro trigonal, B₁ – O₃ (Figura 7). Os orbitais p do Li e do átomo de boro no arranjo tetragonal, B₂ – O₄ (Figura 7), ocupam regiões de maiores energias na banda de condução.

No caso dos sistemas contendo os defeitos Cu ou Ag, a estrutura básica das bandas eletrônicas não é alterada significativamente. Os defeitos introduzem seus estados (3d e 4s para o íon de Cu e 4d e 5s no caso da Ag) em regiões relativamente bem definidas dentro do *gap*. A Figura 12 mostra a densidade total de estados eletrônicos (TDOS) do LTB puro (Figura 12a) e

dos sistemas dopados com o defeito de Cu. Na Figura 13 a densidade total de estados eletrônicos diz respeito aos sistemas carregados dopados com Ag. A parte anotada por (a) ilustra a TDOS do LTB puro. Tanto na Figura 12 quanto na Figura 13, as letras **A** e **B** indicam o caráter orbital dos estados eletrônicos introduzidos pelos defeitos. **A** indexa os estados d e **B** os estados s. Como pode ser observado, a posição e a ocupação dos estados no *gap* dependem do estado de carga do sistema. A análise completa, mostrando o caráter orbital dos estados dos defeitos (Cu e Ag) e dos oxigênios vizinhos para os quatro estados de carga, pode ser verificada nos apêndices A e B.

Figura 12: Densidade total de estados eletrônicos (TDOS) do sistema puro e dopado, calculada em diferentes estados de carga. As letras **A** e **B** denotam as bandas com caráter orbital predominante dos estados d e s do defeito de Cu. O topo da banda de valência define o ponto de referência da escala de energia (0 eV) e a linha vermelha indica o nível de Fermi.



Considerando o sistema neutro (LTB:Cu_{Li}, q = 0) na Figura 12b, a impureza introduz duas bandas de energia dentro do *gap*: uma banda profunda de estados d (**A**) completamente ocupada, localizada no meio do *gap*, e uma outra banda vazia, com caráter orbital s (**B**), ligeiramente próxima ao fundo da banda de condução. Assim, a configuração eletrônica do Cu pode ser considerada diamagnética 3d¹⁰4s⁰, corroborando com a indicação da análise de Bader realizada na seção anterior. Pode, portanto, ser concluído que no presente tratamento computacional o sistema LTB: Cu_{Li}, q neutro dá origem ao defeito de Cu no estado de oxidação 1+ (Cu¹⁺). Este é um dos possíveis estados de carga para o defeito apontado pelos estudos de EPR [15].

No caso do sistema negativamente carregado, a Figura 12e mostra que o elétron adicional ocupa a banda definida pelo estado 4s do Cu (**B'''**), a qual se torna semipreenchida e se move para uma região de menor energia dentro do *gap*, passando a definir o nível de Fermi. Por consequência, a energia da banda 3d¹⁰ (**A'''**) também é diminuída. O pico menor, próximo ao fundo da banda de condução (cujo caráter orbital decorre essencialmente da hibridização dos estados p do boro trigonal com os estados p dos oxigênios vizinhos (B₁ – O₃)), pode ser associado à perturbação da estrutura local em volta do Cu, provocada pela ligação do íon de boro ao defeito (ver Figura 7). Portanto, para o sistema LTB:Cu_{Li}, q = -1, o defeito de Cu apresenta uma configuração eletrônica paramagnética 3d¹⁰4s¹, para a qual o seu estado de carga pode ser entendido como sendo neutro (Cu⁰), confirmando as predições da análise de Bader. De acordo com o estudo de EPR realizado por Corradi e coautores [19,20], este tipo de defeito é formado na região intersticial do cristal, após a exposição a uma radiação ionizante. O deslocamento sofrido pelo defeito apresentado na Tabela 5, corrobora com este fato experimental.

Quando o sistema é LTB: Cu_{Li}, q = +1, a estrutura eletrônica muda drasticamente. A Figura 12c mostra que o elétron em falta é retirado da banda d do Cu, uma vez que apenas uma pequena banda d desocupada (**A'**), com capacidade para acomodar 1 elétron, permanece dentro do *gap*. Ao mesmo tempo, os estados d que estão ocupados (**A'**) diminuem sua energia, deslocando-se para o topo da banda de valência, onde se hibridizam com os estados p dos oxigênios. A razão para tal comportamento já foi indicada pela análise de Bader na seção 4.3. Neste caso, o orbital d do Cu não é mais esfericamente simétrico, fato que permite uma ligação direcional covalente com os estados p dos oxigênios vizinhos, contribuindo para estabilizar a energia da banda. Desta forma, a configuração eletrônica do Cu pode ser considerada paramagnética 3d⁹4s⁰, o que implica o defeito de Cu no estado de oxidação 2+ (Cu²⁺). De

acordo com os estudos de EPR [15,20], esse tipo de defeito existe tanto antes, quanto após o material ter sido irradiado.

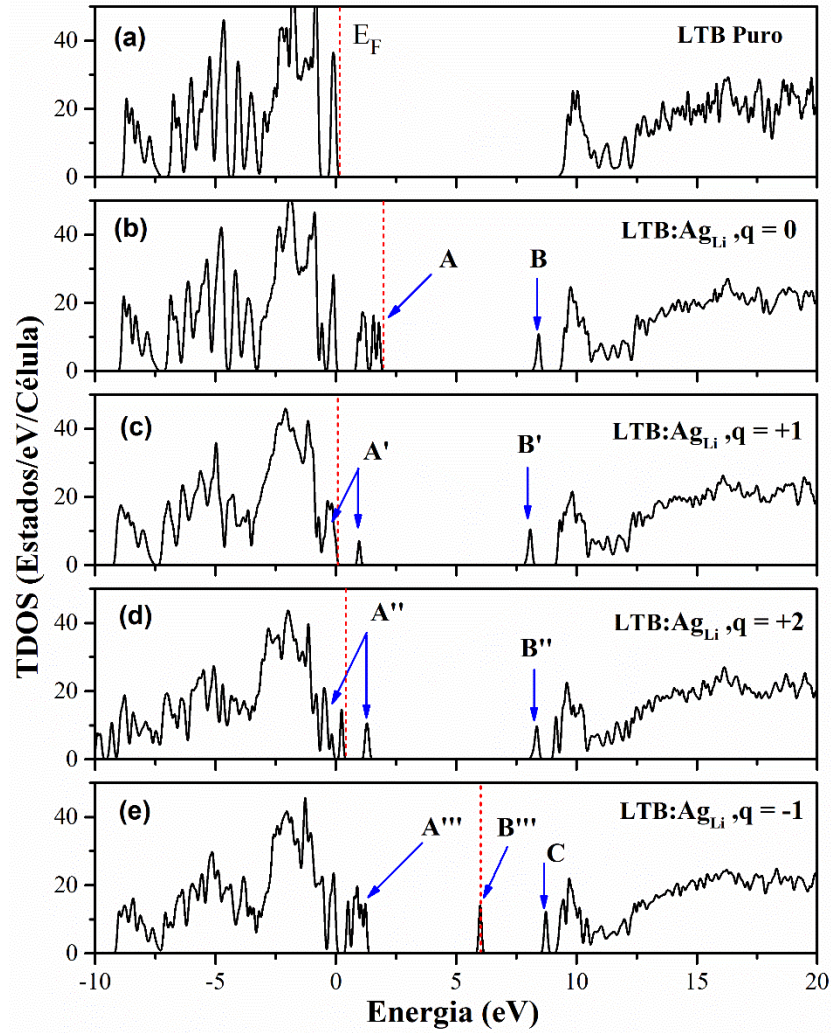
No caso do LTB: Cu_{Li}, $q = +2$, nenhuma mudança significativa da estrutura eletrônica ocorre dentro do *gap* comparado ao caso $q = +1$. A Figura 12d mostra que a posição da banda s (**B''**) do Cu não se altera, enquanto a banda d desocupada (**A''**) diminui ligeiramente sua energia. As principais mudanças são percebidas no topo da banda de valência, onde os estados ocupados são divididos em duas bandas, com uma delas delimitando o nível de Fermi. Este fato diminui levemente o número de elétrons da banda 3d do Cu (8,9 elétrons, aproximadamente), mas não é suficiente para mudar sua configuração eletrônica, a qual continua sendo praticamente $3d^9 4s^0$ (Cu²⁺), o mesmo que no caso $q = +1$ (em acordo com as cargas efetivas de Bader apresentadas na Tabela 7).

A Figura 13 ilustra os resultados da densidade total de estados eletrônicos (TDOS) para o Li₂B₄O₇ contendo o defeito substitucional de Ag. A análise dos resultados da Figura 13 seguem as mesmas conclusões tal como aquelas encontradas para o LTB dopado com Cu. Para o sistema neutro ($q = 0$), a Figura 13b mostra que duas bandas de energia são acrescentadas dentro do *gap* devido à inserção do íon de Ag. Observa-se que cada banda ocupa uma região de energia bem definida. A banda completamente ocupada, localizada próximo ao topo da banda de valência (**A**) é formada por estados d do átomo de Ag, enquanto a banda vazia, localizada abaixo do fundo da banda de condução (**B**), tem caráter orbital s. Tendo em mente que o orbital s pode acomodar até 2 elétrons, e que o estado d está totalmente preenchido ($4d^{10}$), pode-se considerar a configuração eletrônica da Ag diamagnética $4d^{10} 5s^0$ e, por conseguinte, o LTB:Ag_{Li}, q no estado de carga neutro dá origem ao defeito com estado de oxidação 1+ (Ag¹⁺). Note que esta conclusão está em acordo com a análise de Bader da seção 4.3. Como para o defeito de Cu, estudos de EPR [10,21] apontam que este é um dos possíveis estados de carga para o íon de Ag no LTB.

Considerando o sistema carregado negativamente ($q = -1$), a Figura 13e mostra que o elétron adicional se acomoda na banda s da Ag (**B'''**). Neste caso, a banda se torna semipreenchida e diminui sua energia. Observa-se também que os estados d (**A'''**) se deslocam levemente para o topo da banda de valência. O pico destacado (**C**), próximo ao fundo da banda de condução, possui caráter orbital p do defeito de Ag, hibridizado com os estados p do boro trigonal (B₁ – O₃). Semelhante ao que ocorreu no caso do Cu, este fenômeno é atribuído à perturbação da estrutura local em volta da Ag, provocada pela ligação do íon de boro (ver Figura 8). A entrada do elétron adicional no estado s leva à conclusão de que a configuração eletrônica

do defeito de Ag é paramagnética $4d^{10}5s^1$, cujo estado de oxidação pode ser considerado neutro (Ag^0). Mais uma vez, isto concorda com as previsões das cargas efetivas de Bader apresentadas na Tabela 8. Apesar do presente tratamento computacional, o defeito Ag^0 se desloca consideravelmente a partir do sítio substitucional do Li (Tabela 6). Este fato também é verificado pelos trabalhos com EPR [10,16], de acordo com os quais o defeito Ag^0 forma centros de armadilha de elétrons na região intersticial do composto.

Figura 13: Densidade total de estados eletrônicos (TDOS) dos sistemas puro e dopados, calculados para diferentes estados de carga. As letras **A**, **B** e **C** indicam o caráter orbital (d, s e p, respectivamente) predominante em cada banda introduzida no *gap* pelo defeito de Ag. O zero de energia (0 eV) está fixado no topo da banda de valência. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi.



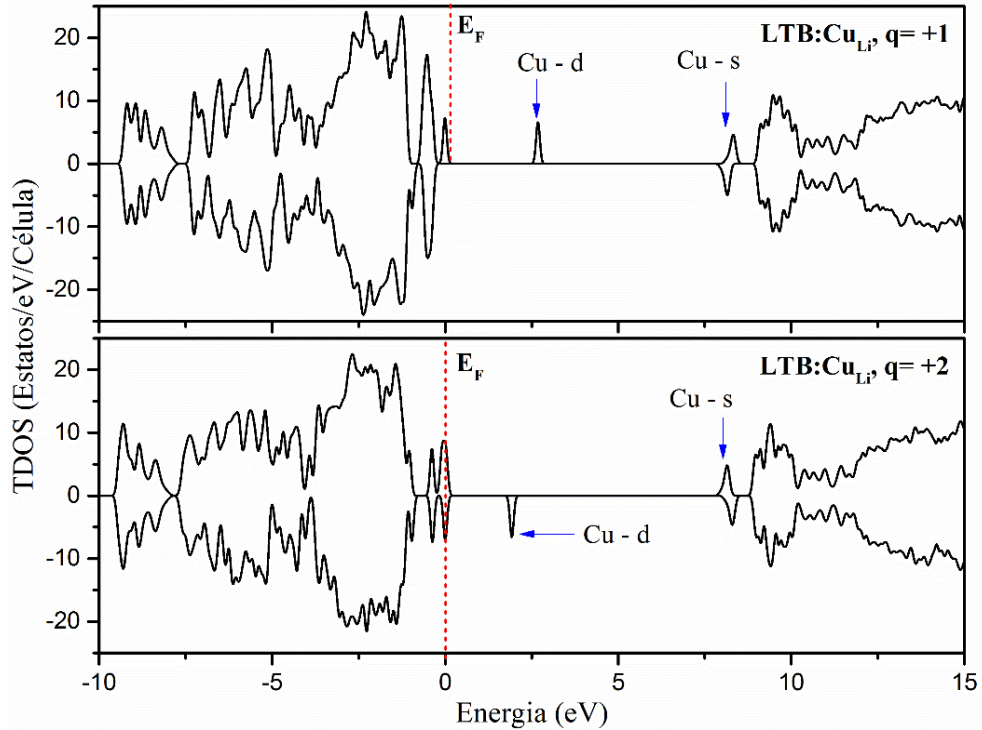
No caso do composto LTB: Ag_{Li} , $q = +1$, a forma das bandas eletrônicas muda significativamente. A Figura 13c demonstra que o elétron removido sai da banda 4d da Ag. Isto pode ser verificado notando que somente uma pequena banda d vazia (A'), a qual pode

acomodar 1 elétron, permanece dentro do *gap*. Aqui, é clara a semelhança com o caso do defeito de Cu. Os estados d do íon de Ag que continuam ocupados diminuem sua energia e se sobrepõem (hibridizam) aos estados p dos oxigênios no topo da banda de valência. Com base na análise de ligação de Bader, isto é consequência do fato de o orbital d da Ag não ser mais esfericamente simétrico, o que significa um aumento do grau de covalência de suas respectivas ligações com os oxigênios vizinhos. Portanto, é possível atribuir uma configuração eletrônica paramagnética $4d^9 5s^0$ ao íon de Ag, tal que o sistema LTB:Ag_{Li} no caso $q = +1$ produz um defeito com estado de oxidação 2+ (Ag^{2+}).

Quando mais 1 elétron é retirado do sistema, passando do estado de carga $q = +1$ para $q = +2$ (Figura 13d), a estrutura das bandas eletrônicas, em geral, permanece igual. As mudanças mais importantes ocorrem em torno do nível de Fermi. Neste caso, a banda d desocupada que se encontra dentro do *gap* (**A''**), agora pode acomodar 2 elétrons, e sua posição é levemente deslocada para uma região de maior energia. Além disso, seu caráter orbital passa a ser predominantemente caracterizado por uma superposição do estado d da impureza (Ag) com os estados p dos oxigênios. A posição da banda s (**B''**) permanece praticamente a mesma. Nenhuma alteração no número de elétrons do estado d ocorre. O fato da banda desocupada **A''** poder acomodar 2 elétrons segue das conclusões da análise das cargas de Bader (Tabela 8): o elétron a menos no sistema é retirado dos íons de oxigênio das vizinhanças do defeito (uma vez que a carga contida na bacia atômica da Ag é a mesma (1,40 elétrons), tanto no caso $q = +1$ quanto em $q = +2$), fato que explica a presença dos estados p dos oxigênios na banda desocupada **A''**, bem como o aumento do número de elétrons que tal banda pode acomodar. Pode ser concluído, então, que a configuração eletrônica do sistema no estado de carga $q = +2$, permanece aproximadamente paramagnética $4d^9 5s^0$, com o defeito no estado de oxidação 2+ (Ag^{2+}). Como apontado pelos estudos com técnicas de EPR [10], o defeito Ag^{2+} é criado durante a irradiação do cristal com raios-X, à temperatura ambiente.

O fato da subcamada 3d do Cu não está completamente preenchida para os sistemas com cargas $q = +1$ e $q = +2$, permite o surgimento de polarização magnética no defeito. A Figura 14 mostra a densidade total de estados eletrônicos (TDOS) com polarização de *spin* para estes dois casos, enquanto que a Tabela 9 mostra os momentos magnéticos de *spin* calculados por célula unitária e por defeito de Cu, em função dos quatro estados de carga considerados no presente estudo.

Figura 14: Densidade total de estados eletrônicos com polarização de *spin* do LTB dopado com Cu, nos estados de carga $q = +1$ e $q = +2$, plotado para evidenciar a diferença entre os estados com projeção *up* e *down*. As setas indicam o caráter orbital dominante dos estados dentro do *gap* e E_F , o nível de Fermi.



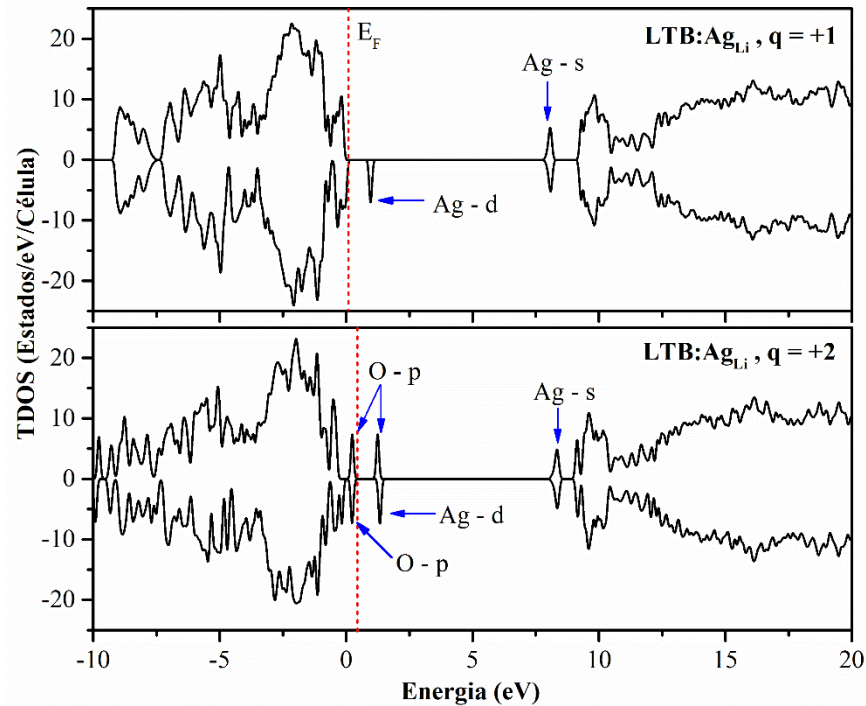
Como pode ser observado, tanto no caso $q = -1$ quanto $q = 0$, os momentos magnéticos computados são zero. Isto decorre do fato da camada 3d do Cu está completamente preenchida, implicando em nenhum tipo de ordenamento magnético do sistema. Por outro lado, quando elétrons são removidos do sistema, o íon de Cu passa apresentar momento magnético diferente de zero. Este ordenamento magnético é parcialmente transferido aos oxigênios vizinhos, por meio da hibridização com os orbitais p. No caso $q = +1$, o momento magnético do Cu é praticamente localizado ($0,87 \mu\text{B}$), uma vez que apenas $0,13 \mu\text{B}$ é transferido para os oxigênios. Neste caso, a interação de troca favorece um ordenamento ferromagnético, resultando em um momento total de $1,0 \mu\text{B}$ por célula unitária. O caso $q = +2$ é diferente. O momento localizado no sítio do Cu é $0,98 \mu\text{B}$, mas a interação de troca entre Cu – O favorece um ordenamento antiferromagnético, fato que diminui o momento magnético total da célula unitária para $0,4 \mu\text{B}$.

Tabela 9: Momentos magnéticos calculados por célula unitária ($\mu\text{B}/\text{Célula}$) e por íon de impureza ($\mu\text{B}/\text{Cu}$) para o sistema defeituoso LTB:Cu em diferentes estados de carga.

$(\text{Cu}_{\text{Li}}, q)$	$\mu\text{B}/\text{Célula}$	$\mu\text{B}/\text{Cu}$
$q = 0$	0,0	0,0
$q = +1$	1,0	0,87
$q = +2$	0,4	0,98
$q = -1$	0,0	0,0

Assim como no caso do Cu, os sistemas carregados $q = +1$ e $q = +2$ possibilitam o surgimento de polarização magnética na impureza de Ag. A densidade total de estados eletrônicos com polarização de *spin* para estes casos está ilustrada na Figura 15.

Figura 15: Densidade total de estados eletrônicos com polarização de *spin* do LTB:Ag_{Li} nos estados de carga $q = +1$ e $q = +2$, plotado para evidenciar a diferença entre os estados com projeção *up* e *down*. As setas indicam o caráter orbital dominante dentro do *gap* e E_F o nível de Fermi.



Os momentos magnéticos de *spin* por célula unitária ($\mu\text{B}/\text{Célula}$) e por íon de impureza de Ag ($\mu\text{B}/\text{Ag}$), também foram calculados. Todos os diferentes estados de carga foram levados em conta. Os resultados estão presentes na Tabela 10. Para os estados de carga $q = 0$ e $q = -1$, não há momento magnético resultante no sistema, corroborando com o fato do orbital 4d da Ag estar completamente ocupado, tal que nenhum ordenamento magnético é esperado. A análise

das cargas de Bader mostrou que isto não ocorre para os sistemas positivamente carregados $q = +1$ e $q = +2$. Quando elétrons são removidos da célula, uma polarização de *spin* no íon de Ag é observada. Parte desta polarização é transferida para os átomos de oxigênio vizinhos por meio do processo de hibridização. De modo geral, o momento magnético presente na Ag possui um caráter mais deslocalizado do que no caso do Cu. No caso $q = +1$, o momento magnético da Ag é $0,60 \mu\text{B}$, sendo que $0,40 \mu\text{B}$ é transferido para os O vizinhos. A interação de troca entre a Ag e os oxigênios, favorece uma configuração ferromagnética, resultando num momento magnético total da célula unitária de $1,0 \mu\text{B}$. No caso $q = +2$, embora o momento localizado no sítio da Ag seja praticamente o mesmo ($0,58 \mu\text{B}$), os dados da Tabela 10 mostram que os momentos magnéticos são transferidos, de modo que a interação de troca entre Ag e O favorece um ordenamento antiferromagnético, implicando num momento magnético total por célula unitária igual a zero μB .

Tabela 10: Momentos magnéticos por célula unitária ($\mu\text{B}/\text{Célula}$) e por íon de impureza ($\mu\text{B}/\text{Ag}$), calculados para os sistemas defeituosos em diferentes estados de carga.

$(\text{Ag}_{\text{Li}}, q)$	$\mu\text{B}/\text{Célula}$	$\mu\text{B}/\text{Ag}$
$q = 0$	0,0	0,0
$q = +1$	1,0	0,60
$q = +2$	0,0	0,58
$q = -1$	0,0	0,0

6. Propriedades Ópticas do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Contendo os Defeitos Cu e Ag

As propriedades ópticas lineares dos cristais de LTB dopado com as impurezas Cu ou Ag foram estudadas com base em suas estruturas eletrônicas determinadas previamente. Como reportado na seção 3.9, as propriedades ópticas podem ser descritas a partir da função dielétrica complexa ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$), cuja parte imaginária (ϵ_2) está diretamente relacionada com o espectro óptico de absorção do material.

Neste sentido, primeiramente foi computada a parte imaginária da função dielétrica complexa para cada um dos sistemas LTB:D_{Li}, q , de acordo com a expressão:

$$\epsilon_{2(i,j)}(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} dk \left| \langle \phi_{ck} | \mathbf{P}_i | \phi_{vk} \rangle \langle \phi_{ck} | \mathbf{P}_j | \phi_{vk} \rangle \right| \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega). \quad (6.1)$$

Esta expressão foi demonstrada na seção 3.9 e descreve as transições permitidas entre os estados de Kohn-Sham ocupados $|\phi_{vk}\rangle$, cujas energia são $E_v(k)$, e os estados de Kohn-Sham vazios $|\phi_{ck}\rangle$, para os quais as energias são $E_c(k)$. Devido a simetria tetragonal do LTB, a parte imaginária do tensor dielétrico é diagonal, $\epsilon_{2xx} = \epsilon_{2yy} \neq \epsilon_{2zz}$:

A ϵ_{2ij} foi calculada numa faixa de energia de 0 a 40 eV ($\hbar\omega = 40$ eV). Excitações elementares, tais como éxcitons e pólarons não são levadas em conta na descrição da DFT. A parte real da função dielétrica (ϵ_{1ij}) pode ser obtida a partir de ϵ_{2ij} por meio da relação de Kramers-Kronig. Por fim, o coeficiente de absorção óptica (α) foi determinado, conforme a equação abaixo [49]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi k(\omega)}{c}, \quad k = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - |\epsilon_1(\omega)|}{2}}. \quad (6.2)$$

6.1 Propriedades Ópticas do LTB Contendo o íon de Cu

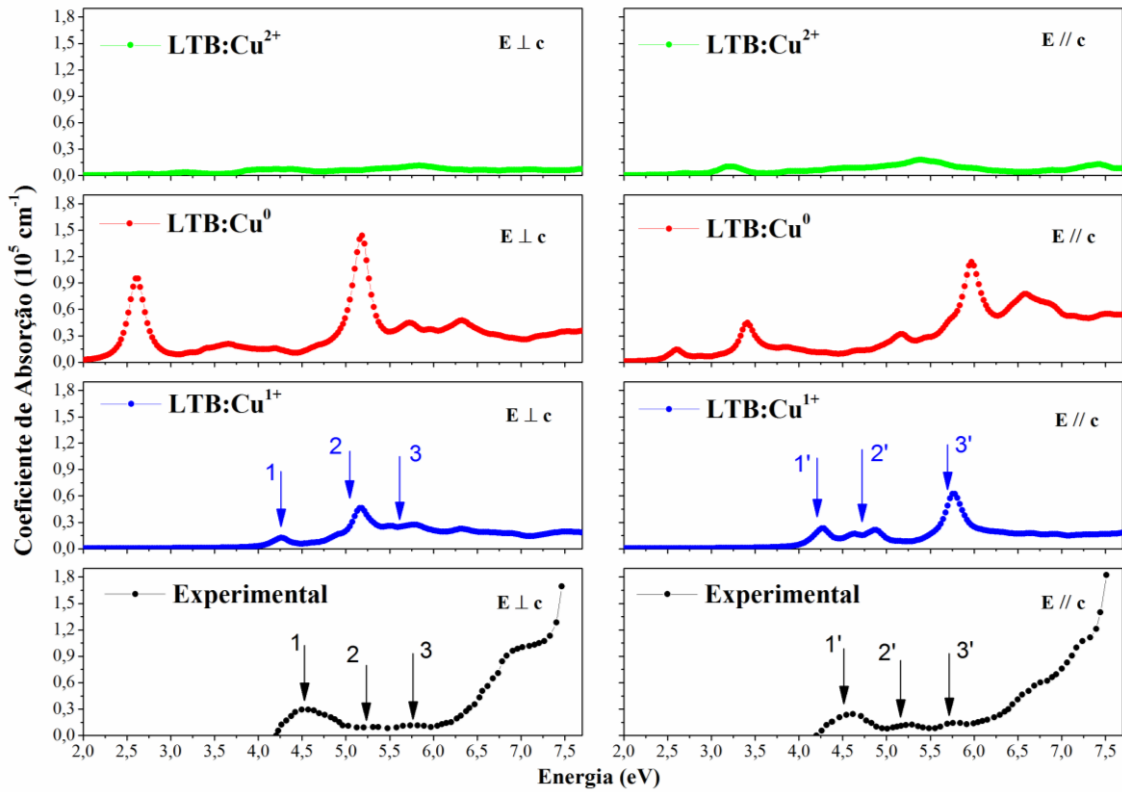
A Figura 16 apresenta o coeficiente de absorção óptica dos sistemas LTB:Cu_{Li}, q, calculado em função da energia da radiação incidente no intervalo de 2,0 – 7,7 eV. Os gráficos mais a baixo, situados na parte inferior da Figura, exibem o coeficiente de absorção experimental [20], determinado antes da amostra ser irradiada.

Para uma melhor comparação com os fatos experimentais, os espectros ópticos ilustrados na Figura 16 estão anotados pelos correspondentes estados de oxidação do defeito. De acordo com as conclusões das seções 4.3 e 5, o espectro óptico do LTB:Cu⁰ é gerado pela estrutura eletrônica do sistema LTB:Cu_{Li}, q = -1 (Figura 13e), o espectro do LTB:Cu¹⁺ pela estrutura eletrônica LTB: Cu_{Li}, q = 0 (Figura 13b), enquanto que o espectro óptico associado ao sistema LTB:Cu²⁺, decorre da estrutura eletrônica do sistema LTB:Cu_{Li}, q = +1 (Figura 13c).

Como pode ser visto, a curva de absorção experimental da Figura 16 exibe um aumento acentuado para energias acima de 6,5 eV. Os resultados teóricos obtidos neste trabalho mostram que nenhum dos defeitos considerados contribui significativamente nesta região de energia. Portanto, a absorção acima de 6,5 eV deve estar associada a outros tipos de defeitos presentes no LTB. Estes podem ser vacâncias de lítio ou de oxigênio, as quais estão sempre presentes durante o crescimento dos cristais do material [66]. No entanto, o espectro acima de 6,5 eV é provavelmente dominado pela absorção de éxcitons. Nas referências [67,68], os autores

identificaram a existência de um grande pico de éxciton que mascara o limiar da absorção fundamental. Os resultados teóricos apresentados aqui, sustentam esse cenário.

Figura 16: Coeficiente de absorção óptica dos sistemas LTB:Cu em função da energia incidente, calculado para três estados de carga diferentes e comparado com o resultado experimental publicado por Corradi et al [20]. Os símbolos E//c e E⊥c expressam, respectivamente, a polarização da luz paralela e perpendicular ao eixo c.



Quando é inserida no LTB, a impureza substitucional de Cu é responsável pela absorção dominante entre 4,2 e 6,0 eV, exibindo três picos característicos para energias em torno de 4,5 5,25 e 5,75 eV. Estes picos estão enumerados como 1, 2, 3, 1', 2' e 3' na Figura 16. Comparando o espectro experimental com o espectro calculado produzido pelo defeito $\text{Cu}_{\text{Li}}^{\text{q}}$, pode-se concluir:

- (1) O centro Cu^0 não contribui para o espectro do LTB, uma vez que seus picos mais intensos, centrados em 2,6 e 5,2 eV (E⊥c), e 2,6, 3,2 e 6,0 eV (E//c), não estão presentes no espectro experimental;
- (2) O centro Cu^{2+} também não contribui para o espectro de absorção do LTB (pelo menos, não consideravelmente). A absorção deste centro é muito fraca em todo o intervalo de energia

mostrado na Figura 16. Os picos centrados em 3,25 eV (E//c) e 4,20 eV (E⊥c) não são percebidos no espectro experimental;

(3) O centro Cu^{1+} absorve exatamente no mesmo intervalo de energias entre 4,20 e 6,0 eV, e as posições dos picos de absorção concordam razoavelmente bem com o espectro experimental. Portanto, a absorção dos cristais de LTB: Cu_{Li} pode ser atribuída aos centros Cu^{1+} . Todos os três picos em seu espectro são gerados pelas transições eletrônicas a partir da banda **A** ocupada para a banda **B** vazia, mostradas na Figura 13b, isto é, dos estados 3d populados para os estados s vazios do defeito de Cu. Embora estas transições sejam proibidas, estão presentes no caso do LTB dopado, devido à falta de simetria de inversão do cristal.

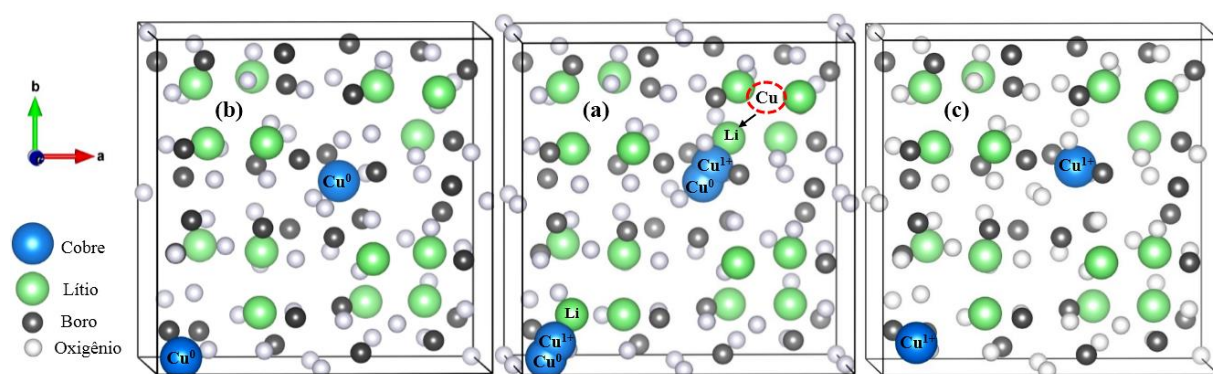
Com base nos resultados apresentados até agora, é possível discutir a física do defeito de Cu no LTB e correlacionar as conclusões obtidas com aquelas extraídas dos estudos experimentais realizados com EPR [15,19,20].

Considerando os cristais de LTB:Cu antes da irradiação, estudos experimentais indicam a formação dos centros substitucionais Cu^{1+} e Cu^{2+} (este último com uma vacância de Li em suas proximidades ($\text{Cu}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}$)) e do centro intersticial Cu^{1+} [15]. Os resultados teóricos extraídos deste trabalho mostram que o defeito substitucional de Cu forma, predominantemente, os centros Cu^{1+} (os centros Cu^{2+} estão presentes em pequena concentração, motivo pelo qual sua contribuição no espectro óptico não é percebida). Outra conclusão teórica é que apenas o centro Cu^{2+} pode ser considerado exatamente substitucional. Isto porque seu deslocamento a partir do sítio inicial do Li é muito pequeno (ver Tabela 5, caso q = +1). Como mostra a Figura 17, o defeito Cu^{1+} , ao contrário, se desloca aproximadamente 0,95 Å da posição inicial do Li no plano **a-b** do cristal, fato que é também considerado nas referências [19,20]. Desta forma, não fica claro se o Cu^{1+} deveria ser considerado um defeito substitucional deslocado ou um defeito intersticial. De qualquer modo, o Cu^{1+} não se estabiliza na posição regular do Li. De acordo com a estrutura eletrônica calculada (Figura 12b), a excitação do defeito Cu^{1+} deve obedecer às transições eletrônicas $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$, fato que corrobora com o resultado experimental de que a banda de absorção de menor energia se origina a partir das transições eletrônicas $d \rightarrow s$ [11]. O centro substitucional Cu^{2+} na presença da vacância de Li ($\text{Cu}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}$) não foi simulado no presente trabalho.

Quando o LTB:Cu é irradiado com raios-X, a energia adicional libera elétrons e buracos por todo o cristal. Neste caso, os estudos de EPR [15,19,20] detectam a formação de dois novos defeitos carregados: um centro substitucional $\text{Cu}_{\text{ativo}}^{2+}$, sem nenhuma vacância de lítio em suas proximidades, e um centro intersticial Cu^0 . O primeiro deles ($\text{Cu}_{\text{ativo}}^{2+}$) é formado

a partir da captura de um buraco pelo defeito substitucional Cu^{1+} , enquanto o segundo (Cu^0) decorre da captura de um elétron pelo defeito intersticial Cu^{1+} . Mais uma vez, o presente estudo teórico substantia estes resultados experimentais. De acordo com os cálculos de energia de formação, ambos os defeitos, Cu^{2+} e Cu^0 , são possíveis de serem formados quando uma radiação suficientemente energética é fornecida ao sistema. Os centros Cu^0 têm menor energia de formação e, portanto, é mais estável, o que concorda com o fato experimental de que durante o aquecimento do cristal de 0 a 125 °C, a concentração dos centros Cu^{2+} diminui, enquanto a concentração dos centros Cu^0 aumenta [15]. A posição do defeito Cu^{2+} é de fato substitucional (Tabela 5), então o centro Cu^{2+} teoricamente determinado pode ser correlacionado com o centro experimental $\text{Cu}_{\text{ativo}}^{2+}$. No caso do defeito Cu^0 , os cálculos teóricos demonstraram que ele se estabiliza numa posição consideravelmente afastada do sítio do Li (aproximadamente 1,5 Å) (ver Tabela 2 e Figura 17). Assim, o centro Cu^0 pode ser considerado intersticial e correlacionado com o centro Cu^0 experimental.

Figura 17: Ilustração das posições dos defeitos Cu^0 e Cu^{1+} no plano a-b da matriz cristalina do LTB. O gráfico central compara a posição do sítio substitucional do Li e as posições relaxadas dos defeitos Cu^0 e Cu^{1+} , em que as posições dos átomos de fundo correspondem ao LTB não dopado. Os gráficos da esquerda e da direita mostram as posições relaxadas de todos os átomos na presença dos defeitos Cu^0 e Cu^{1+} , nessa ordem. O defeito Cu^{2+} se estabiliza na posição regular do Li e por isso não é mostrado.



Na presença dos novos defeitos carregados ($\text{Cu}_{\text{ativo}}^{2+}$ e Cu^0), o espectro de absorção do LTB:Cu deve conter picos adicionais, cuja contribuição principal é dada pelo defeito intersticial Cu^0 (Figura 16). Infelizmente, o espectro óptico experimental do composto irradiado ainda não foi medido, impossibilitando, assim, uma comparação direta com o espectro teórico obtido neste trabalho. Recentes investigações experimentais do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ contendo o íon de Ag (LTB:Ag) [10,16], demonstrou que os espectros ópticos, registrados antes e após à irradiação do

composto, são muito diferentes. Os autores explicam este fato, apontando a criação de diferentes estados de carga dos defeitos e avaliando suas contribuições no espectro de absorção. Tendo em mente as semelhanças entre os íons de Cu e Ag (raio iônico e número de elétrons na última camada), é muito provável que os mesmos efeitos ocorram também no caso do LTB:Cu.

6.2 Propriedades Ópticas do LTB Contendo o íon de Ag

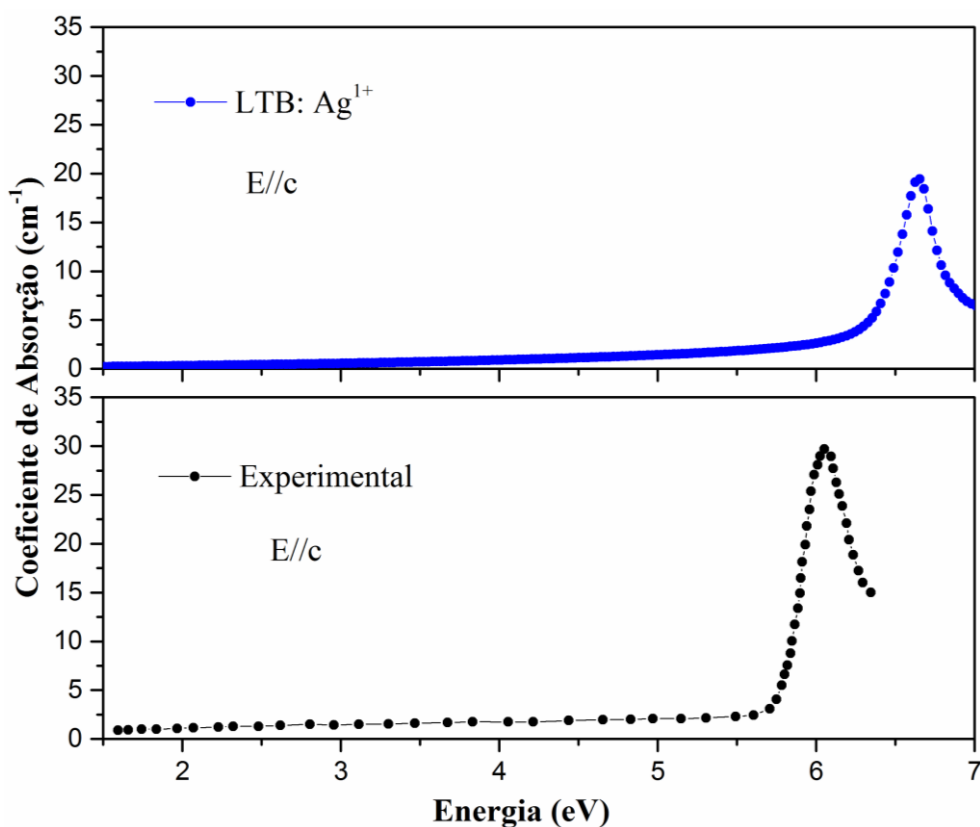
As Figuras 18 e 19 mostram as curvas teóricas calculadas do coeficiente de absorção óptica dos sistemas LTB: Ag_{Li} comparadas com os espectros experimentais obtidos por Kananen et al [10]. A Figura 18 apresenta a curva experimental medida para o composto não irradiado, enquanto que na Figura 19e o espectro foi registrado após a irradiação com raios-X. Os espectros estão apresentados em função da energia da radiação incidente, num intervalo de 0 a 7,0 eV. Todos os estados de carga dos sistemas defeituosos foram considerados.

Assim como no caso do LTB:Cu, para uma melhor comparação com os resultados experimentais, os espectros calculados presentes nas Figuras 18 e 19 estão escritos em termos dos estados de oxidação do defeito de Ag. Conforme análise das cargas efetivas de Bader e da densidade de estados eletrônicos das seções 4.3 e 5, as seguintes correlações podem ser feitas: o espectro óptico LTB:Ag⁰ está associado à estrutura eletrônica LTB:Ag_{Li}, q = -1 (Figura 13e) e o espectro LTB:Ag¹⁺ à estrutura eletrônica LTB:Ag_{Li}, q = 0 (Figura 13b). No caso do LTB:Ag nos estados de carga q = +1 e q = +2, a carga eletrônica em falta na bacia atômica da Ag é exatamente a mesma e, por conseguinte, o estado de oxidação atribuído ao defeito também foi igual (Ag²⁺). Apesar disso, as estruturas eletrônicas diferem de um caso para o outro (Figuras 13c e 13d, respectivamente), razão pela qual os espectros ópticos também são diferentes. Neste sentido, os espectros para estes casos estão anotados na Figura 19, de modo a evitar possíveis confusões de notação: LTB:Ag²⁺ (q = +1) indica que o espectro decorre da estrutura eletrônica LTB:Ag_{Li}, q = +1 (Figura 13c), enquanto que LTB:Ag²⁺ (q = +2) da estrutura eletrônica LTB:Ag_{Li}, q = +2 (Figura 13d).

Como mostra a Figura 18, a inserção do defeito de Ag na matriz do LTB é responsável pela adição de apenas uma banda de absorção intensa em torno de 6,5 eV. Esta banda tem sido reportada em muitos trabalhos experimentais e é assinalada como decorrência das transições 4d¹⁰ → 4d⁹5s¹ do defeito substitucional Ag¹⁺ [10,16]. Estas transições, embora de paridade proibidas, ocorrem porque a inserção do defeito remove toda a simetria do cristal.

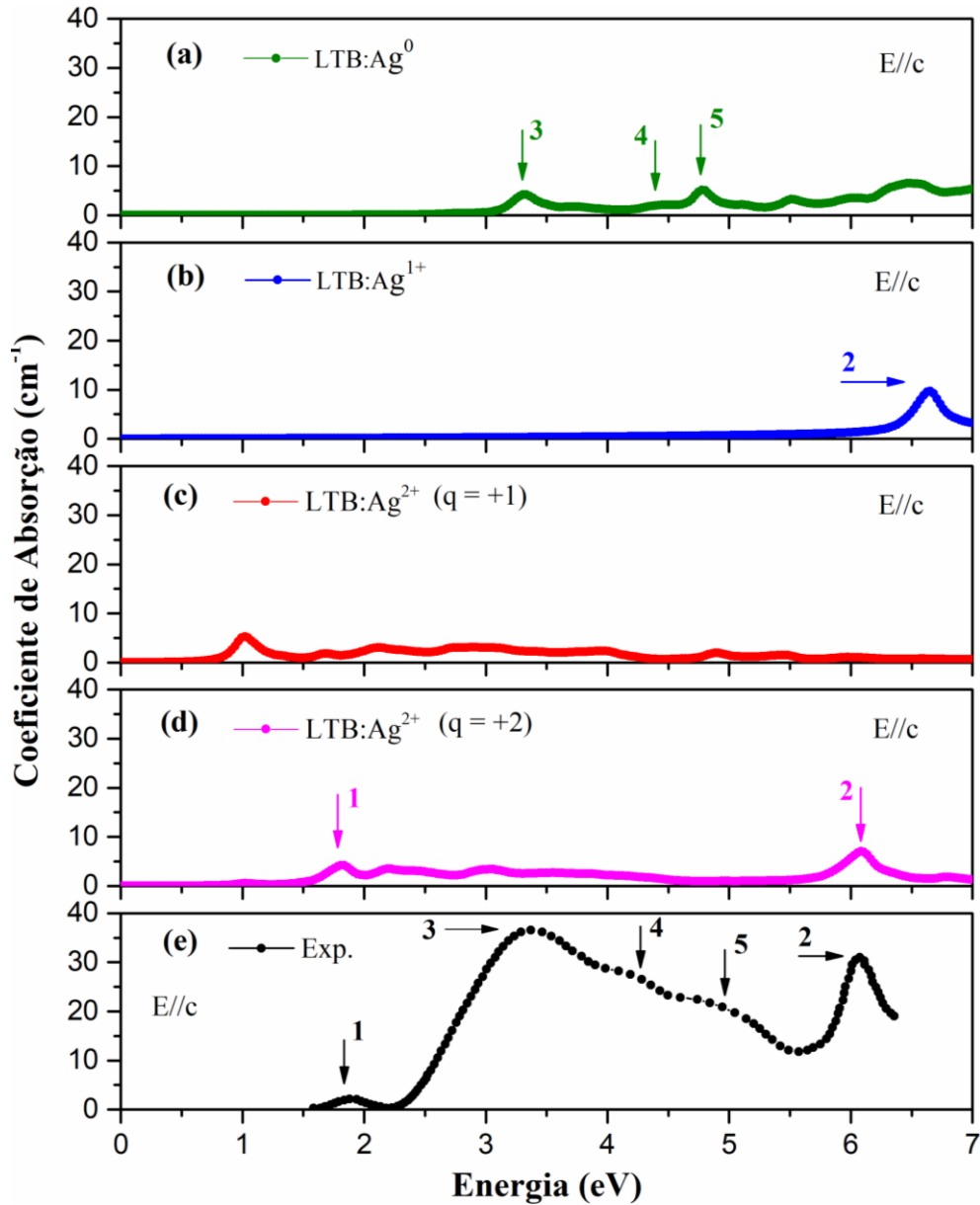
Comparando o espectro experimental com o espectro óptico LTB: Ag¹⁺ calculado, ver-se que as formas das bandas são exatamente as mesmas e a posição do pico calculado está levemente deslocado para energias mais altas (por aproximadamente 0,5 eV) em relação ao espectro experimental. Ainda de acordo com as referências [10,16,21], a intensidade do pico experimental deve mudar muito pouco após a irradiação do composto. Como será apresentado a seguir, os resultados teóricos obtidos no presente trabalho corroboram com esta afirmação.

Figura 18: Coeficiente de absorção do sistema LTB:Ag¹⁺, como calculado neste trabalho (curva azul) e comparado com o resultado experimental da Ref. [10] (curva em preto). Os dados da curva experimental foram registrados antes do composto ser exposto à radiação de raios-X. O símbolo E//c indica polarização da luz ao longo do eixo c do cristal.



A Figura 19 apresenta os espectros ópticos calculados do LTB:Ag_{Li} comparados com o espectro experimental da referência [10] determinado após a irradiação do material. Como poder ser verificado, após a irradiação o espectro de absorção experimental é muito diferente. Neste caso, cinco bandas, com picos centrados em aproximadamente 1,9, 6,0 3,4, 4,2 e 4,8 eV, são identificadas devido à inserção da impureza de Ag. Estas bandas dominam a absorção entre 1,5 e 6,5 eV e os picos estão enumerados como 1, 2, 3, 4 e 5.

Figura 19: Coeficientes de absorção óptica dos sistemas LTB:Ag, calculados em função da energia da radiação incidente e comparados com o espectro experimental da Ref. [10] (curva em preto). Os dados da curva experimental foram registrados após a irradiação do composto com raios-X. O símbolo E//c indica a polarização da luz ao longo do eixo c do cristal.



Comparando o espectro experimental com os espectros produzidos pela impureza Ag_{Li}^q , pode-se concluir:

(1) Os centros Ag^0 (Figura 19a), com configuração eletrônica $4d^{10}5s^1$, são produzidos pela radiação de raios-X e contribuem para o espectro de absorção do LTB no intervalo de energia de 3,0 a 5,0 eV. As posições dos picos mais proeminentes, centrados em 3,4, 4,2 e 4,8 eV, concordam razoavelmente bem com o espectro experimental (Figura 19e). A banda centrada

em 3,4 eV é interpretada como consequência das transições $4d^{10}5s^1 \rightarrow 4d^{10}5p^1$ [10,16], sugerindo que o estado excitado 5p tem caráter deslocalizado e está situado próximo à (ou na) banda de condução. Conforme estrutura eletrônica da Figura 13e, esta análise está em acordo com o presente estudo. Os estados p do defeito de Ag estão situados, de fato, próximo ao fundo da banda de condução, tal que a banda centralizada em 3,4 eV pode ser atribuída às transições entre os estados 5s (banda **B'''** da Figura 13e) e os estados 5p (banda **C** da Figura 13e) dos centros Ag^0 . A banda 4 (centralizada em 4,2 eV) é atribuída aos centros Ag^{2+} que possuem uma vacância de Li em suas adjacências (Ag^{2+} perturbado) e a banda 5 (com pico de absorção perto de 4,8 eV) não é atribuída a nenhum defeito específico [10]. Como pode ser visto na Figura 19a, o espectro óptico calculado mostra que os centros Ag^0 também contribuem significativamente para estes picos de absorção: a banda 4 e 5 podem ser atribuídas às transições entre os estados d (banda **A'''** totalmente ocupada da Figura 13e) e os estados s (banda **B'''** semipreenchida da Figura 13e) dos centros Ag^0 . A diferença de intensidade entre as referidas bandas (picos 3, 4 e 5 da Figura 19a) e as bandas equivalentes na curva experimental, indica que outros tipos de defeitos, não computados neste trabalho, podem estar presentes. De acordo com as referências [10,16,21], os tipos de defeitos mais prováveis neste caso são vacâncias de oxigênio (além dos centros Ag^{2+} perturbados propostos por Kananen et al [10]).

(2) Os centros Ag^{2+} (Figura 19d, caso $q = +2$), com configuração $4d^9$, também são criados após a irradiação da amostra com raios-X. As principais bandas de absorção (com picos centrados em 1,9 e 6,0 eV, e anotados pelos números 1 e 2 na Figura 19d) estão situadas exatamente na mesma posição das bandas 1 e 2 do espectro experimental (Figura 19e). Segundo os autores da referência [10], a banda 1 no espectro experimental é formada pelas transições $d \rightarrow d$ dos centros Ag^{2+} e a banda 2 não tem novas contribuições após a irradiação do composto (permanece com contribuição apenas dos centros Ag^{1+}). O presente estudo demonstra que há nova contribuição a partir do centro Ag^{2+} (Figura 19d, pico 2). A decomposição do espectro teórico dos centros Ag^{2+} em termos de suas transições mostra que a banda 1 é formada pelas transições $d \rightarrow d$. Este fato pode ser verificado analisando o caráter orbital das bandas **A''** na estrutura eletrônica da Figura 13d. O pico imediatamente antes do nível de Fermi tem caráter orbital p dos oxigênios (ver Figura 15, $q = +2$) e a banda vazia **A''**, acima da energia de Fermi, decorre dos estados d da Ag, superpostos com os estados p dos oxigênios vizinhos (ver Figura 15, $q = +2$). As transições $p \rightarrow p$ entre os estados dos oxigênios devem ocorrer, mas com baixa intensidade e por isso não são observadas no espectro óptico. Estas transições deveriam produzir picos centrados em aproximadamente 1 eV, o que não ocorre. As transições $d \rightarrow d$,

por outro lado, são de maior intensidade e a posição em que a banda 1 começa a ser formada (1,5 eV) corrobora com a diferença de energia entre os estados d ocupados (banda A'' abaixo do nível de Fermi) e os estados d vazios (banda A'' acima da energia de Fermi) da Figura 13d. Portanto, pode-se dizer que as transições $d \rightarrow d$ são as responsáveis pelo pico de absorção centrado em 1,9 eV. Além disso, diferente daquilo reportado por Kananen et al [10], o espectro calculado (Figura 19d, pico 2) revela que os centros Ag^{2+} absorvem praticamente na mesma região de energia dos centros substitucionais Ag^{1+} , indicando que após a irradiação o pico experimental centrado em 6,0 eV é formado pelas contribuições dos centros Ag^{1+} , com uma pequena contribuição dos centros Ag^{2+} .

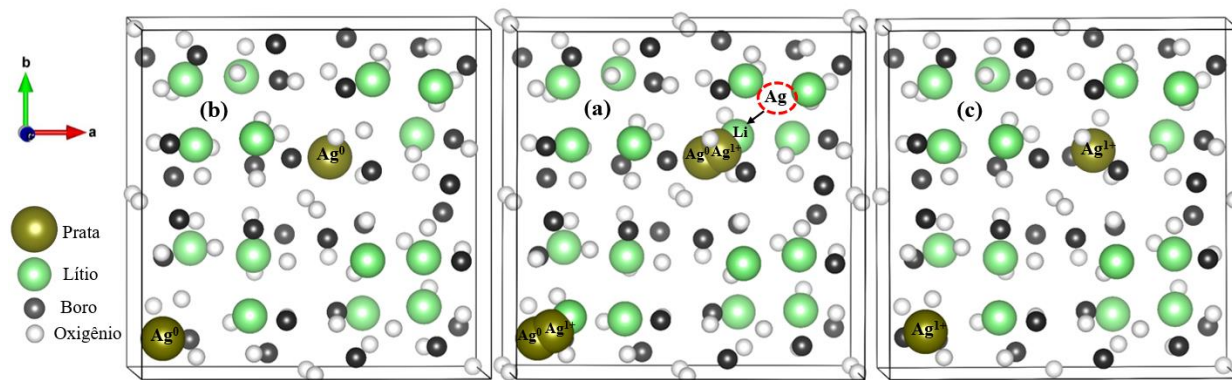
(3) O centro Ag^{1+} continua presente no espectro de absorção do LTB após a irradiação da amostra (Figura 19b), confirmando, portanto, as previsões experimentais das referências [10,16].

(4) O centro Ag^{2+} ilustrado na Figura 19c (caso $q = +1$) não contribui para o espectro de absorção do LTB, uma vez que seu pico mais intenso, localizado em torno de 1,0 eV, não é percebido no espectro experimental.

Os resultados apresentados acima permitem discutir a física do defeito de Ag inserido no $Li_2B_4O_7$ e relacionar as principais conclusões com aquelas extraídas dos trabalhos experimentais das referências [10,16].

Antes da irradiação, os estudos experimentais indicam que apenas os centros Ag^{1+} são formados nos cristais de LTB [10,16]. Estes centros se estabilizam, tanto no sítio substitucional do Li quanto na região intersticial do cristal [10,21]. Os centros Ag^{1+} substitucionais são responsáveis pelo espectro de absorção do LTB não irradiado. Como mostrado na Figura 18, o espectro óptico produzido pelos centros Ag^{1+} calculados está em razoável concordância com este fato. Entretanto, não é possível dizer se o centro Ag^{1+} teórico é um defeito substitucional deslocado ou um defeito intersticial, uma vez que ele sofre um deslocamento de 0,65 Å a partir da posição inicial do sítio do Li (ver Tabela 6 e Figura 20). Esta pode ser a razão pela qual o espectro dos centros Ag^{1+} calculados é levemente diferente do espectro Ag^{1+} experimental. Apenas o centro Ag^{2+} (Figura 19d, caso $q = +2$) pode ser considerado exatamente substitucional. A Tabela 6 (caso $q = +2$) mostra que seu deslocamento a partir do sítio substitucional do Li é muito pequeno.

Figura 20: Ilustração das posições dos defeitos Ag^0 e Ag^{1+} no plano **a-b** do cristal do LTB. O gráfico central **(a)** compara a posição do sítio substitucional do Li e as posições relaxadas dos defeitos Ag^0 e Ag^{1+} (as posições dos átomos de fundo correspondem ao LTB não dopado). O gráfico **(b)** mostra as posições relaxadas de todos os átomos na presença do defeito Ag^0 e o gráfico **(c)** todas as posições relaxadas na presença de Ag^{1+} . O defeito Ag^{2+} se estabiliza basicamente no sítio do Li (Tabela 6).



Após a irradiação do $\text{LTB:Ag}_{\text{Li}}$ com raios-X, pares de elétrons e buracos são produzidos por toda rede, permitindo a formação de novos centros de defeitos pelo cristal. Neste sentido, estudos de EPR [10,16] identificaram a formação de três novos centros de defeitos: um centro intersticial Ag^0 e dois centros substitucionais Ag^{2+} (um Ag^{2+} perturbado, devido a uma vacância de Li adjacente e outro Ag^{2+} isolado, sem nenhum defeito adjacente). Os centros Ag^{2+} são formados quando buracos são armadilhados nos centros substitucionais Ag^{1+} , enquanto o centro intersticial Ag^0 é produzido quando um elétron é capturado pelo defeito intersticial Ag^{1+} . O centro perturbado Ag^{2+} não foi considerado no presente trabalho.

A posição do defeito Ag^0 é bastante enfatizada na referência [10]. De acordo com os autores, os resultados do espectro de EPR fornecem fortes evidências de que os centros Ag^0 ocupam uma posição intersticial. É observada uma grande interação hiperfina causada por átomos de boro vizinhos, que não seria esperada se os centros Ag^0 ocupassem a posição regular do sítio de Li. Mais uma vez, nossos resultados teóricos substanciam estes fatos experimentais. As energias de formação obtidas na seção 3.3 mostraram que os defeitos Ag^0 e Ag^{2+} podem ser criados pela irradiação do composto. O centro Ag^{2+} calculado ocupa, de fato, a posição regular do sítio do Li (Tabela 6) e, portanto, pode ser correlacionado com o centro Ag^{2+} experimental (defeito Ag^{2+} isolado). Considerando o defeito Ag^0 , os resultados teóricos demonstram que sua ocupação ocorre numa posição distante aproximadamente 1,0 Å do sítio do Li (ver Figura 20 e a Tabela 6). Ele se movimenta no plano **a-b** do cristal e se liga a um átomo de boro, estabilizando-se numa configuração hexa-coordenada (Figura 11, $q = -1$). Então, é possível

afirmar que o centro Ag^0 ocupa a região intersticial do cristal e, conseqüentemente, pode ser considerado um representante fiel do centro Ag^0 experimental.

7. Conclusões

Neste trabalho foram investigados os efeitos nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ causados pela inserção das impurezas substitucionais (Cu ou Ag) em sua matriz cristalina. A investigação foi realizada com base nos resultados fornecidos por cálculos de primeiros princípios ao nível da DFT. A célula unitária do cristal contendo o defeito (Cu ou Ag) foi estudada sob o ponto de vista de diferentes estados de carga ($q = -1, 0, +1, +2$), a fim de se simular a captura de elétrons ou de buracos que ocorre quando o material é irradiado. A distribuição da carga adicional (ou removida) foi analisada em termos da teoria quântica de Bader. Para cada valor de carga foi determinado um estado de oxidação do defeito. No caso do defeito de Cu os resultados encontrados foram: Cu^0 , Cu^{1+} e Cu^{2+} e para o defeito de Ag: Ag^0 , Ag^{1+} e Ag^{2+} .

O relaxamento da estrutura local em torno dos defeitos demonstrou que apenas os centros Cu^{2+} e Ag^{2+} estabilizam-se na posição regular substitucional do Li. Os defeitos Cu^{1+} e Ag^{1+} sofrem um deslocamento significativo (respectivamente, 0,95 e 0,65 Å), que se torna ainda mais acentuado para os centros Cu^0 e Ag^0 (1,5 e 1,0 Å, respectivamente). Neste caso, o deslocamento é acompanhado da aproximação e ligação com um átomo de B, que permite caracterizar os centros Cu^0 e Ag^0 como intersticiais. Todos os três defeitos carregados foram correlacionados com os defeitos reportados nos estudos experimentais.

Os cálculos de estrutura eletrônica revelaram que as impurezas, Cu e Ag, introduzem seus estados d e s dentro do *band gap*, cuja posição e ocupação dependem fortemente do estado de oxidação. O espectro do coeficiente de absorção calculado para os defeitos de Cu carregados tem contribuições relevantes entre 4,2 e 6,0 eV. Enquanto a absorção dos centros Cu^{2+} é praticamente desprezível, a resposta óptica dos centros Cu^{1+} reproduz razoavelmente bem os dados experimentais do LTB: Cu não irradiado. Portanto, conclui-se que o LTB:Cu deve conter predominantemente os centros Cu^{1+} , com uma pequena concentração dos centros Cu^{2+} . No caso do LTB: Cu irradiado, o presente estudo prevê mudanças significativas no espectro de absorção, devido à influência dos centros Cu^0 .

O coeficiente de absorção óptica calculado para os defeitos de Ag tem relevantes contribuições entre 1,5 e 6,5 eV. Antes da irradiação, apenas o centro Ag^{1+} é responsável pelo

espectro óptico do LTB: Ag. Neste caso, é observada somente uma banda de absorção em torno de 6,5 eV, cuja posição está em razoável concordância com o espectro experimental. Após a irradiação com raios-X, o espectro de absorção do LTB:Ag muda consideravelmente. Cinco novas bandas são identificadas, três das quais associadas aos centros intersticiais Ag^0 (com picos centralizados em 3,4, 4,2 e 4,8 eV) e duas devido aos centros substitucionais Ag^{2+} (com picos centralizados em 1,9 e 6,0 eV). Os centros Ag^{1+} continuam presentes no espectro após a irradiação do composto. Em todos os casos, os espectros ópticos calculados descreveram bem os resultados experimentais.

Referências Bibliográficas

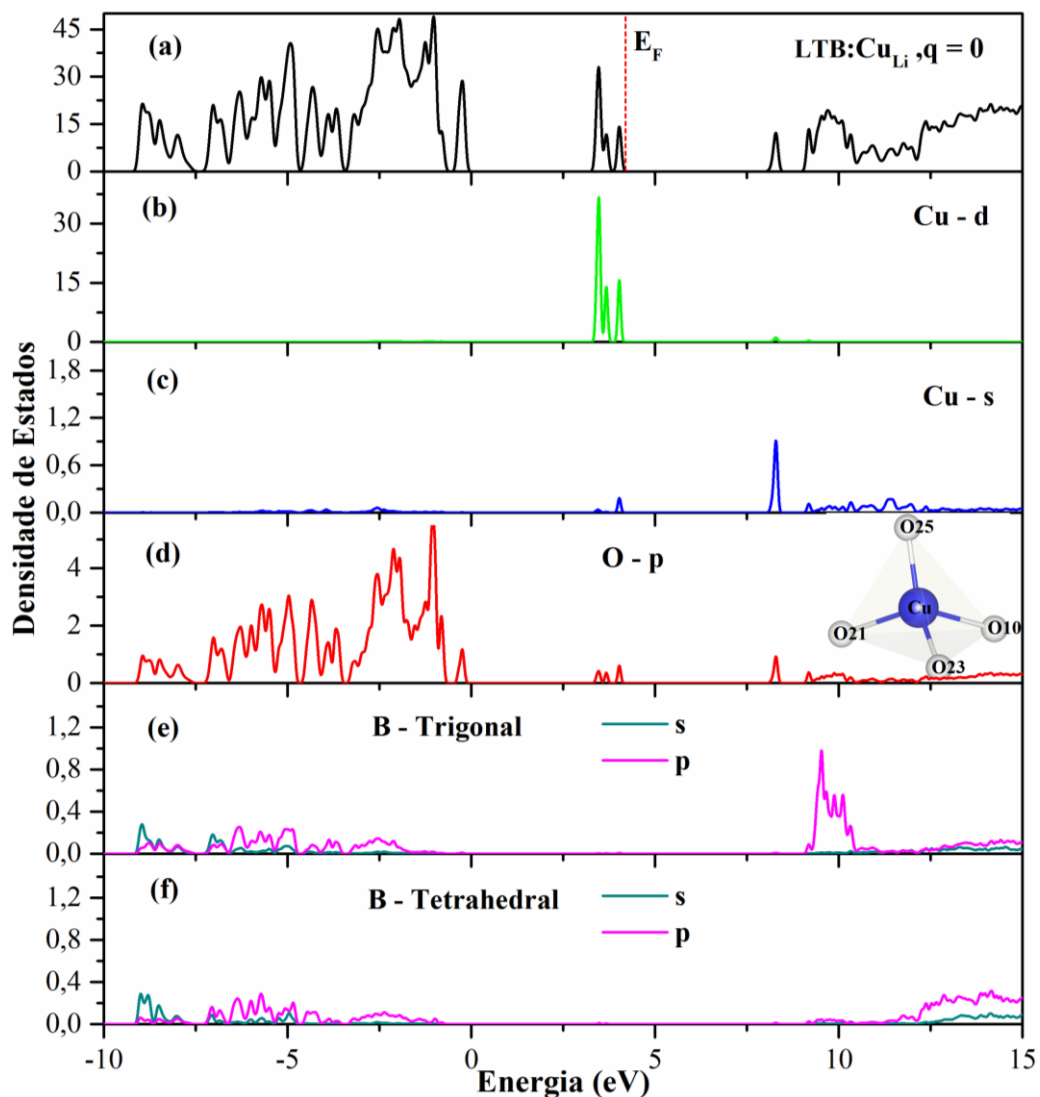
- [1] J.G. Gualtieri, J.A. Kosinski, A. Ballato, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 41 (1994) 53–59.
- [2] J.A. Kosinski, Int. J. High Speed Electron. Syst. 10 (2000) 1017–1068.
- [3] T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, Opt. Mater. (Amst). 13 (1999) 225–229.
- [4] Y. V Burak, I. V Kityk, J. Kasprczyk, Opt. Mater. 8 8 (1997) 207–213.
- [5] A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 727–729.
- [6] V.T. Adamiv, Y. V. Burak, D.J. Wooten, J. McClory, J. Petrosky, I. Ketsman, J. Xiao, Y.B. Losovyj, P.A. Dowben, Materials (Basel). 3 (2010) 4550–4579.
- [7] N.S. Rawat, M.S. Kulkarni, M. Tyagi, P. Ratna, D.R. Mishra, S.G. Singh, B. Tiwari, A. Soni, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, J. Lumin. 132 (2012) 1969–1975.
- [8] T. Aydin, H. Demirtaş, S. Aydin, Radiat. Meas. 58 (2013) 24–32.
- [9] A. Kelemen, D. Mesterházy, M. Ignatovych, V. Holovey, Radiat. Phys. Chem. 81 (2012) 1533–1535.
- [10] B.E. Kananen, E.S. Maniego, E.M. Golden, N.C. Giles, J.W. McClory, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, L.E. Halliburton, J. Lumin. 177 (2016) 190–196.
- [11] Y. V. Burak, V.T. Adamiv, O.T. Antonyak, S.Z. Malynych, M.S. Pidzyrilo, I.M. Teslyuk, Ukr. J. Phys. 50 (2005) 1153–1158.
- [12] E. Pekpak, A. Yılmaz, G. Özbayoglu, Open Miner. Process. Journa (2010) 14–24.
- [13] T. Nakamura, M. Katagiri, M. Ukibe, T. Ikeuchi, M. Ohkubo, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 520 (2004) 67–69.
- [14] Sangeeta, K. Chennakesavulu, D.G. Desai, S.C. Sabharwal, M. Alex, M.D. Ghodgaonkar, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 571 (2007) 699–703.
- [15] A.T. Brant, D.A. Buchanan, J.W. McClory, P.A. Dowben, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, L.E. Halliburton, J. Lumin. 139 (2013) 125–131.
- [16] A.T. Brant, D.A. Buchanan, J.W. McClory, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, L.E. Halliburton, N.C. Giles, J. Lumin. 153 (2014) 79–84.
- [17] G.D. Patra, M. Tyagi, D.G. Desai, B. Tiwari, S. Sen, S.C. Gadkari, J. Lumin. 132 (2012) 1101–1105.
- [18] A. Kelemen, M. Ignatovych, V. Holovey, T. Vidóczy, P. Baranyai, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 1531–1534.

- [19] G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Watterich, A. Kotlov, K. Polgár, J. Phys. Conf. Ser. 249 (2010) 012008.
- [20] G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Kotlov, A. Watterich, M. Kirm, K. Polgár, A. Hofstaetter, M. Meyer, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 25216.
- [21] A.T. Brant, B.E. Kananan, M.K. Murari, J.W. McClory, J.C. Petrosky, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, P.A. Dowben, L.E. Halliburton, J. Appl. Phys. 110 (2011).
- [22] W. Hohenberg, P.; Kohn, Phys. Rev. (1964).
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. (1965).
- [24] B.T. Sutcliffe, R.G. Woolley, J. Chem. Phys. (2012).
- [25] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, 1th ed, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [26] G. Grosso, G.P. Parravicini, Solid State Physics, 2nd ed., Academic Press, 2014.
- [27] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, 1th ed, Oxford University Press, New York, 1989.
- [28] W. Koch, M.C. Holthausen, Wolfram Koch , Max C . Holthausen A Chemist ' s Guide to Density Functional Theory, 2001.
- [29] I.N. Levine, Quantum Chemistry, 6th ed., Pearson Prentice Hall, 2009.
- [30] R.M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, 2004.
- [31] K. Capelle, V.L. Campo, Phys. Rep. 528 (2013) 91–159.
- [32] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, 1978.
- [33] A.P. Sutton, Electronic Structure of Materials, Clarendon Press, 1993.
- [34] A.C. Ullrich, Time-Dependent Density-Functional Theory, First, Oxford University Presss, New York, 2012.
- [35] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B (1981).
- [36] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 136406 (2008) 1–4.
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. (1996).
- [38] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 5–8.
- [39] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060–3083.
- [40] J. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [41] T.L. Loucks, Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations, W.A. Benjamin, 1967.

- [42] J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, O. Grechnev, Full-Potential Electronic Structure Method: Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [43] D.J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Springer US, 2013.
- [44] N.W.M. Ashcroft, Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976.
- [45] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, 2003.
- [46] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Elsevier Science, 2013.
- [47] G. Burns, Solid State Physics, 1st ed., Academic Press, 1985.
- [48] M. Fox, Optical Properties of Solids, OUP Oxford, 2010.
- [49] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1–14.
- [50] P. YU, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [51] M. Dressel, G. Gruner, G. Grüner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter, Cambridge University Press, 2002.
- [52] P. Blaha K. Schwarz G. K. H. Madsen D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
- [53] R.F.W. Bader, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 9–15.
- [54] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A.M. Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157–166.
- [55] A. Otero-De-La-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 185 (2014) 1007–1018.
- [56] A. Senyshyn, B. Schwarz, T. Lorenz, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, J. Banys, R. Grigalaitis, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, H. Fuess, J. Appl. Phys. 108 (2010) 1–9.
- [57] C. Santos, A.F. Lima, M.V. Lalic, Comput. Mater. Sci. 95 (2014) 271–275.
- [58] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809–824.
- [59] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32 (1976) 751–767.
- [60] G. Makov, M. Payne, Phys. Rev. B 51 (1995) 4014–4022.
- [61] Y.K. Vohra, S.J. Duclos, A.L. Ruoff, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 515–517.
- [62] W.Martienssen and H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, first, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [63] S.K. Nayak, W.A. Adeagbo, H.T. Langhammer, W. Hergert, T. Müller, R. Böttcher,

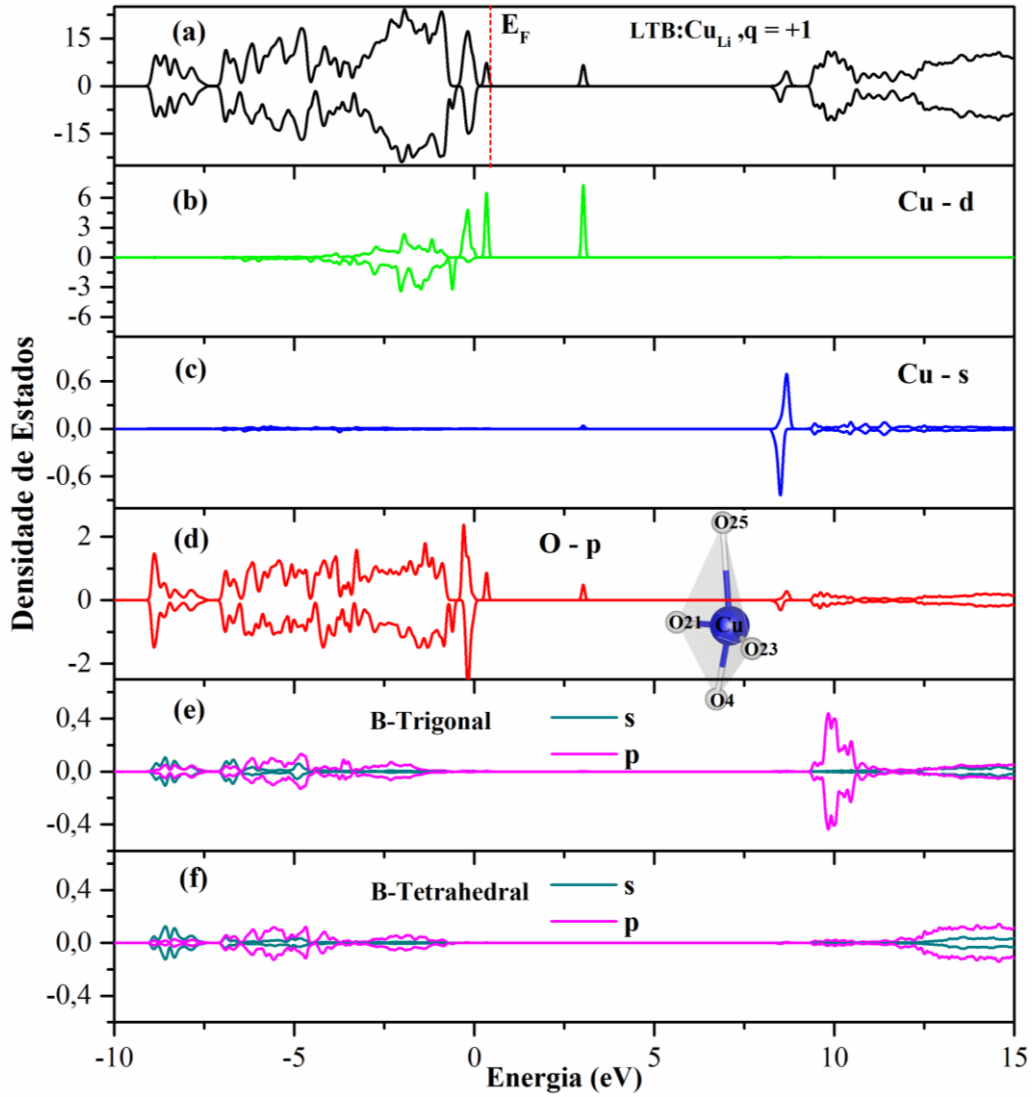
- Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. 8 (2014) 527–531.
- [64] a. Zywietz, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 59 (1999) 15166–15180.
 - [65] M.M. Islam, V. V Maslyuk, T. Bredow, C. Minot, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13597–604.
 - [66] M.W. Swinney, J.W. McClory, J.C. Petrosky, A.T. Brant, V.T. Adamiv, Y. V. Burak, P.A. Dowben, L.E. Halliburton, J. Appl. Phys. 107 (2010) 113715.
 - [67] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, M. Kirm, A. V Kruzhalov, L.I. Isaenko, G. Zimmerer, Semiconductors Dielectr. 42 (2000) 464–472.
 - [68] V.T. Adamiv, O.T. Antonyak, Y. V. Burak, I.M. Teslyuk, J. Lumin. 128 (2008) 549–552.

Apêndice A – Densidade Parcial de Estados do LTB:Cu_{Li}, q



- (a) Densidade Total de Estados (TDOS) eletrônicos do sistema LTB: Cu_{Li} em q = 0.
- (b), (c) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônicos d e s do íon de Cu, respectivamente.
- (d) PDOS dos estados p dos quatro oxigênios ligados ao Cu mostrados no gráfico.
- (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. Como o sistema é não-magnético, a DOS está apresentada simplesmente como a soma das projeções de *spin-up* e *spin-down*, os quais são exatamente iguais.



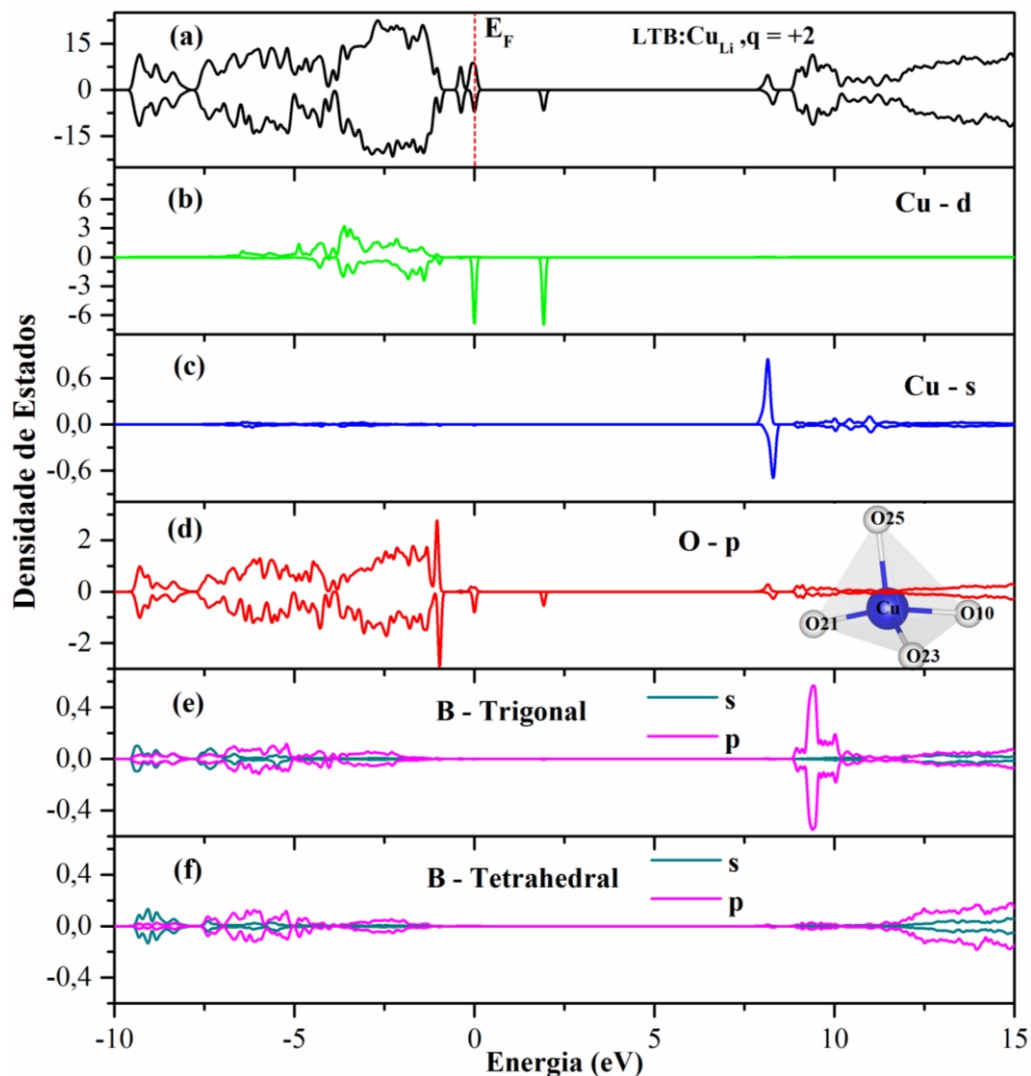
(a) Densidade total de estados com polarização de *spin* do composto LTB:Cu_{Li} no estado de carga q = +1.

(b), (c) mostram, respectivamente, a densidade parcial dos estados s e d do Cu com polarização de *spin*.

(d) PDOS dos estados p dos quatro oxigênios ligados ao Cu mostrados no gráfico.

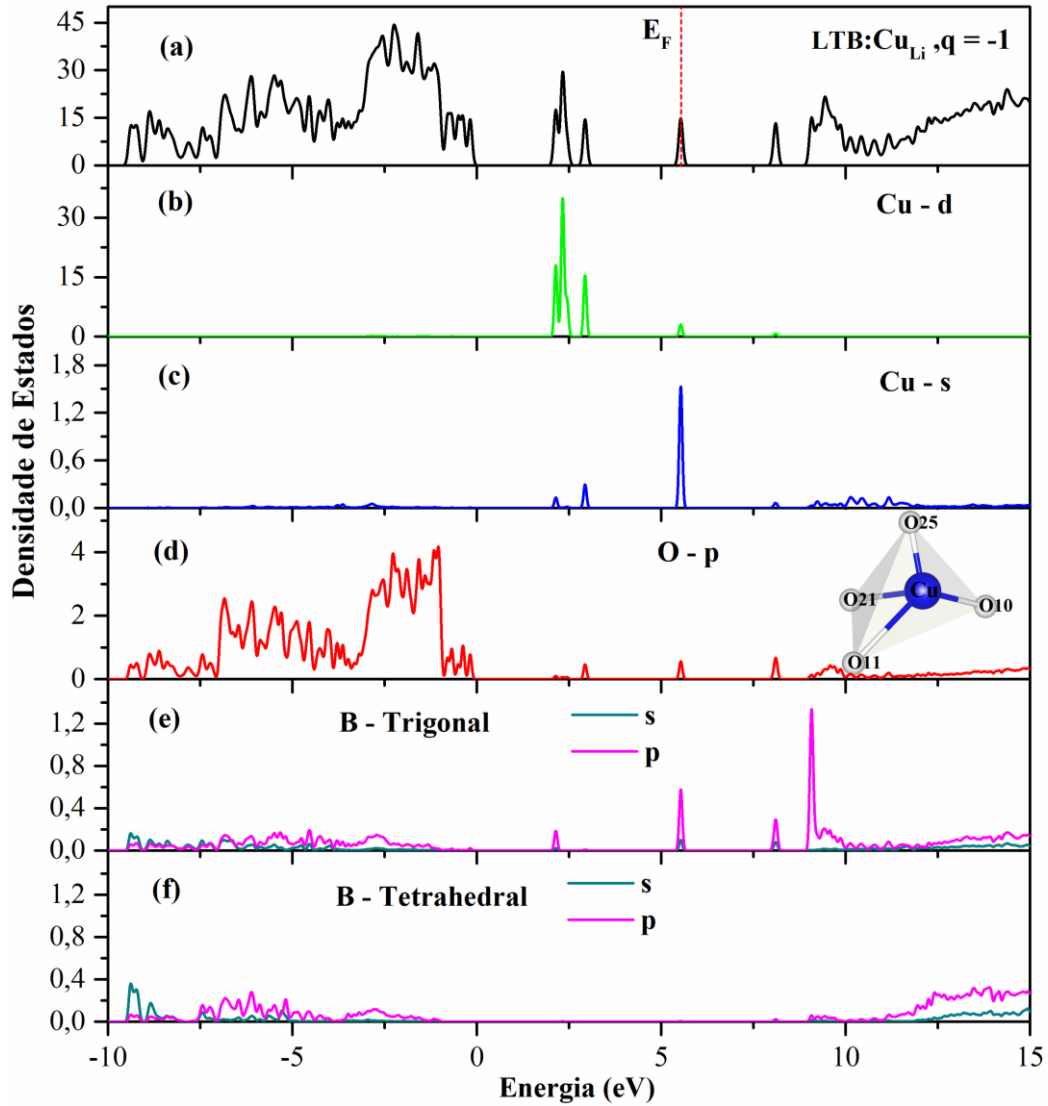
(e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. A TDOS e PDOS positivas referem-se às projeções de *spin-up* e as negativas às projeções de *spin down*.



- (a) Densidade total de estados com polarização de *spin* do composto LTB: Cu_{Li} no estado de carga $q = +2$.
- (b), (c) mostram, respectivamente, a densidade parcial dos estados s e d do Cu com polarização de *spin*.
- (d) PDOS dos estados p dos quatro oxigênios ligados ao Cu mostrados no gráfico.
- (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

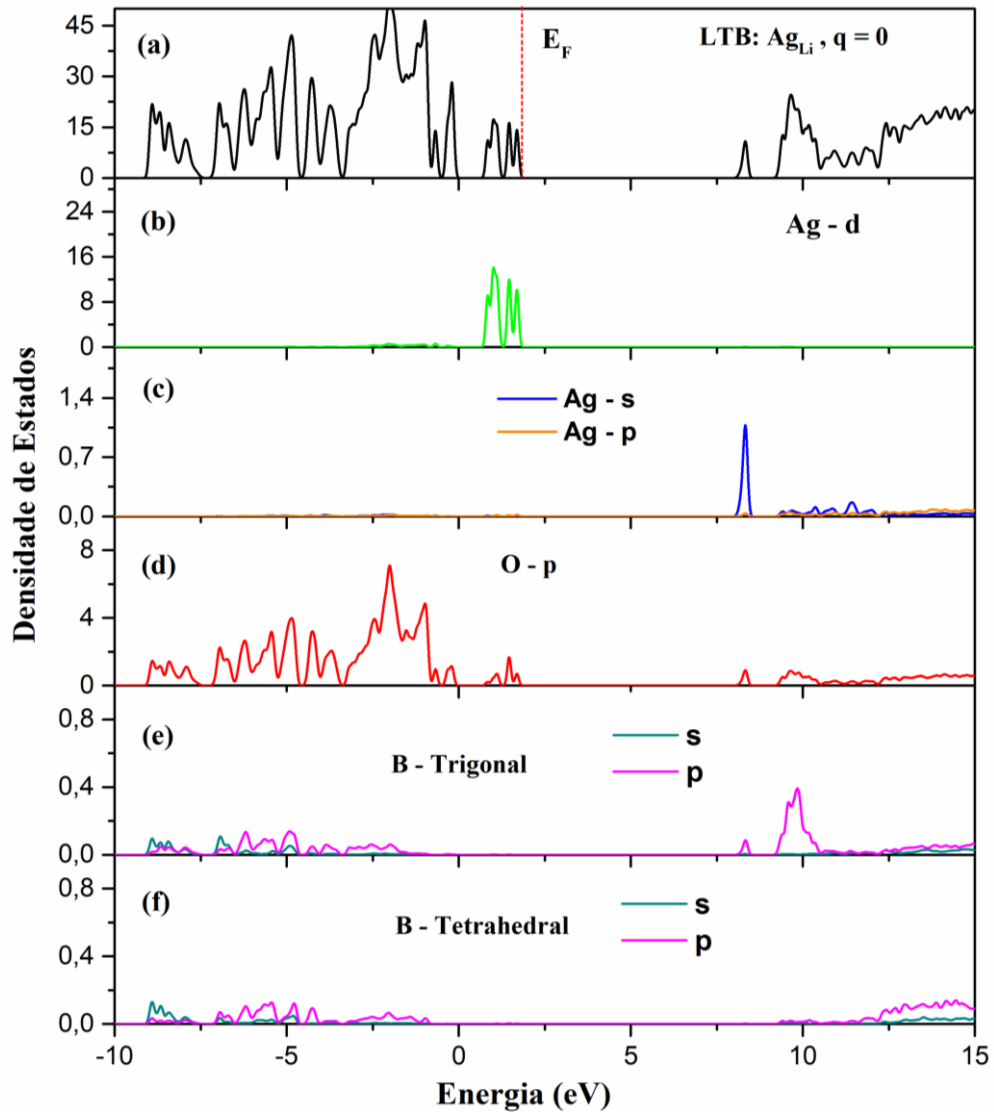
A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. A TDOS e PDOS positivas referem-se às projeções de *spin-up* e as negativas às projeções de *spin down*.



- (a) Densidade Total de Estados (TDOS) eletrônico do sistema LTB: Cu_{Li} em $q = -1$.
 (b), (c) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônico d e s do íon de Cu, respectivamente.
 (d) PDOS dos estados p dos quatro oxigênios ligados ao Cu mostrados no gráfico.
 (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

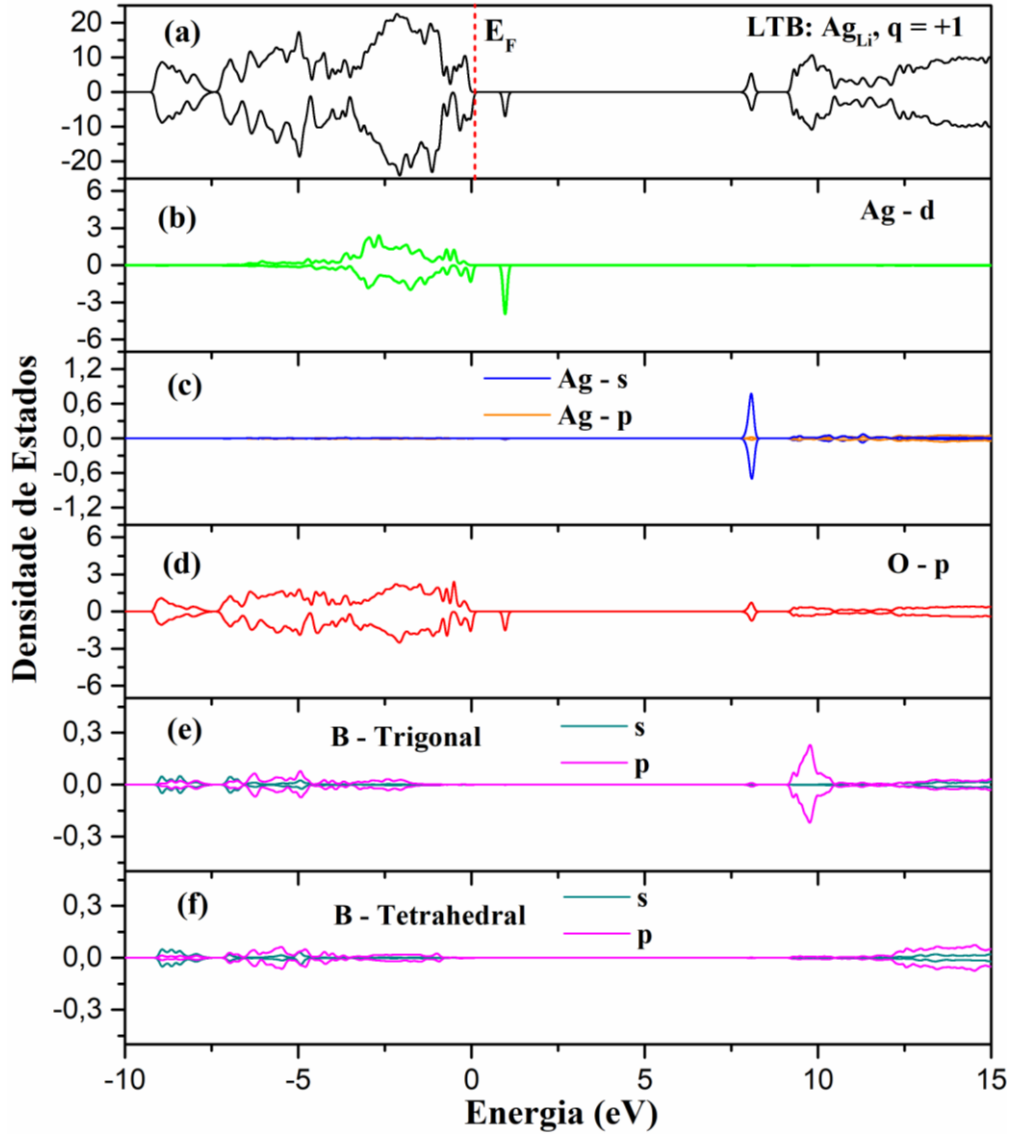
A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. Como o sistema é não-magnético, a DOS está apresentada simplesmente como a soma das projeções de *spin-up* e *spin-down*, os quais são exatamente iguais.

Apêndice B – Densidade Parcial de Estados do LTB:Ag_{Li}, q



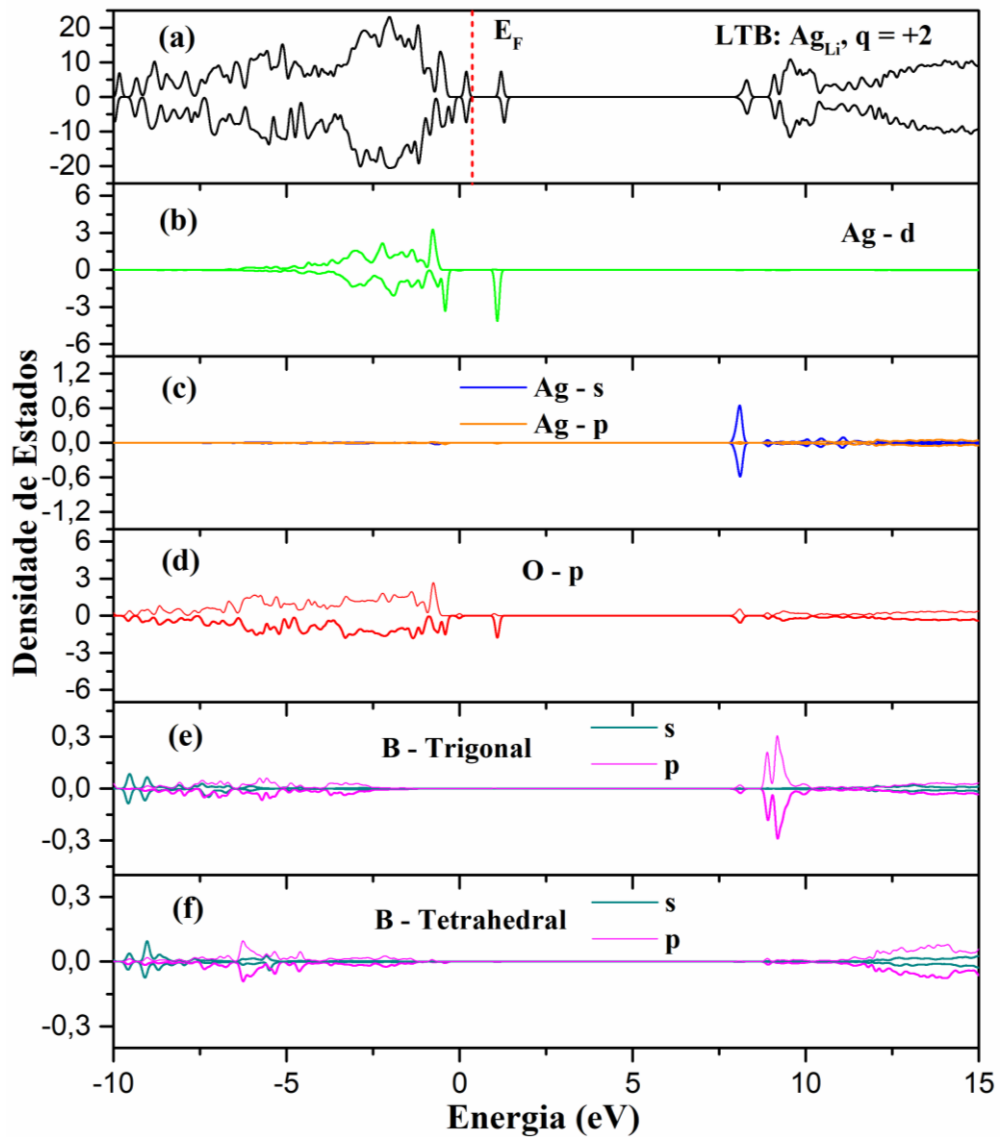
- (a) Densidade Total de Estados (TDOS) eletrônicos do sistema LTB: Ag_{Li} em q = 0.
- (b) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônicos d do íon de Ag.
- (c) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônicos s e p do íon de Ag.
- (d) PDOS dos estados p de todos os oxigênios ligados ao defeito de Ag.
- (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. Como o sistema é não-magnético, a DOS está apresentada como a soma das projeções de *spin-up* e *spin-down*, as quais são exatamente iguais.



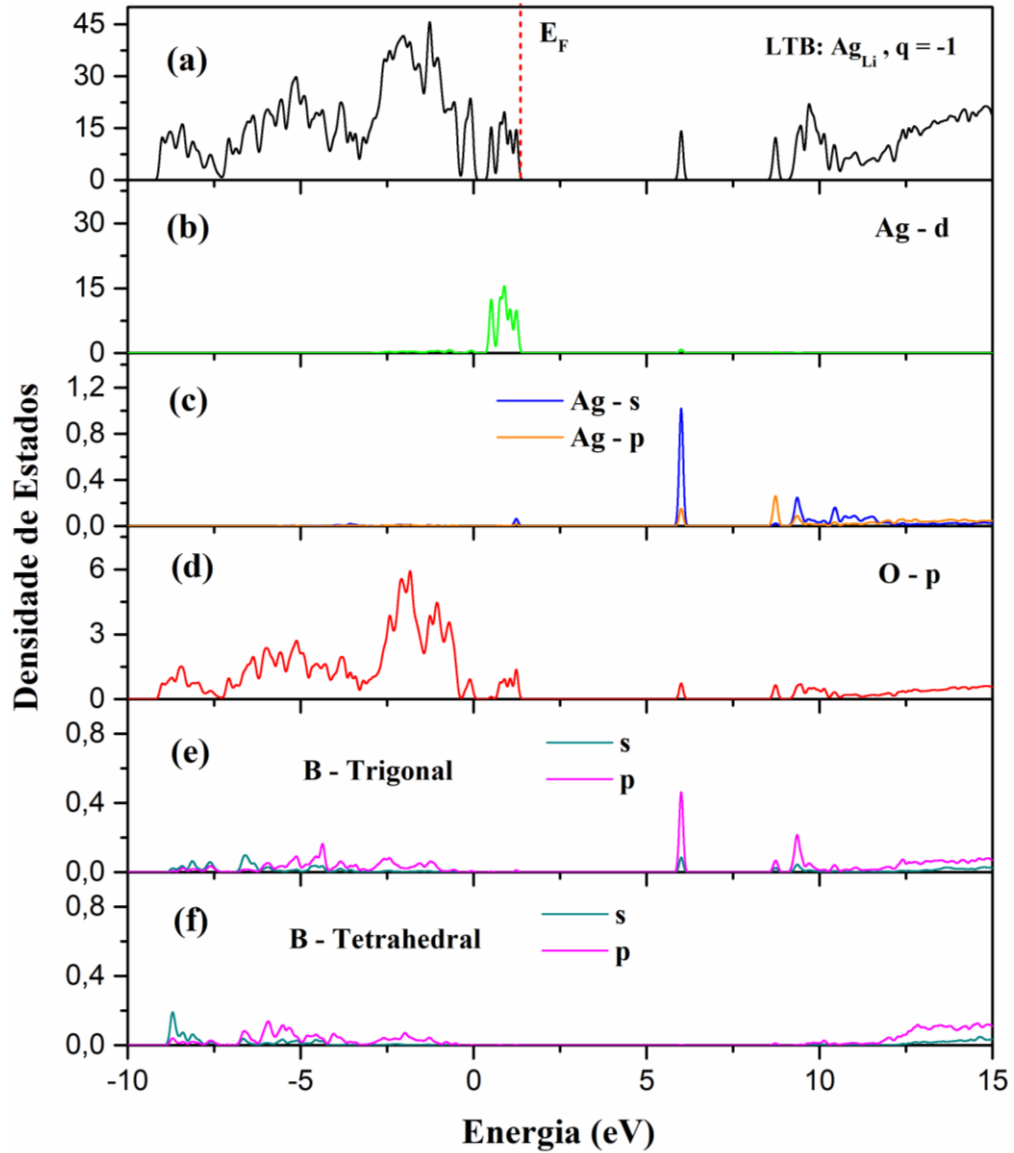
- (a) TDOS com polarização de *spin* do sistema LTB: Ag_{Li} no estado de carga q = +1.
- (b), (c) mostram, respectivamente, a densidade parcial dos estados d, s e p da Ag com polarização de *spin*.
- (d) PDOS dos estados p de todos os oxigênios ligados ao defeito de Ag.
- (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. A TDOS e PDOS positivas referem-se às projeções de *spin-up* e as negativas às projeções de *spin down*.



- (a) TDOS com *spin*-polarizado do composto LTB: Ag_{Li} no estado de carga $q = +2$.
- (b), (c) mostram, respectivamente, a densidade parcial dos estados d, s e p do íon de Ag nas projeções de *spin-up* e *spin-dn*.
- (d) PDOS dos estados p de todos oxigênios ligados ao íon de Ag.
- (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. A TDOS e PDOS positivas referem-se às projeções de *spin-up* e as negativas às projeções de *spin down*.



- (a) Densidade Total de Estados (TDOS) eletrônicos do sistema LTB: AgLi em $q = -1$.
 (b) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônicos d do íon de Ag.
 (c) Densidade Parcial dos Estados (PDOS) eletrônicos s e p do íon de Ag.
 (d) PDOS dos estados p de todos os oxigênios ligados ao defeito de Ag.
 (e), (f) PDOS dos estados s e p do B tri-coordenado (Trigonal) e tetra-coordenado (Tetrahedral) com oxigênios, respectivamente.

A TDOS no gráfico (a) está expresso em estados/eV/Célula, enquanto a PDOS em todos os outros gráficos em estados/eV/átomo. Como o sistema é não-magnético, a DOS está apresentada como a soma das projeções de *spin-up* e *spin-down*, as quais são exatamente iguais.